

Substituenteneffekte auf sigmatrope Esterverschiebungen am Cyclopentadiensystem

**Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Grades eines Doktors
der
Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)**

**Vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn**

**von
Jutta Backes geb. Bender
aus Kassel**

Marburg 1975

Substituenteneffekte auf sigmatrope Esterverschiebungen am Cyclopentadiensystem

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Grades eines Doktors

der

Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

**Vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn**

von

Jutta Backes geb. Bender

aus Kassel

Marburg 1975

Von dem Fachbereich Chemie der Philipps-Universität
Marburg/Lahn als Dissertation angenommen

am : 6. Juni 1975

Tag der mündlichen Prüfung : 1. Juli 1975

Berichterstatter : Professor Dr. Reinhard W. Hoffmann

Mitberichterstatter : Professor Dr. Friedrich W. Steuber



Inhaltsübersicht

I	<u>Einleitung und Problemstellung</u>	S. 10
I a	Sigmatrope Verschiebungen	S. 11
I b	Analyse der Reaktionskomponenten bei sigmatropen Verschiebungen	S. 12
I b 1	Variation des wandernden Restes R	S. 12
I b 2	Variation am π - System (unpolare sigmatrope Verschiebungen)	S. 14
I c	Theoretische Ueberlegungen	S. 16
I c 1	Basissatz der Konfigurationswellen- funktionen	S. 16
I c 2	Allgemeine Aussagen über den Substitu- enteneinfluß bei sigmatropen Verschie- bungen	S. 20
I d	Beispiele für Substituenteneffekte bei Reaktionen mit polarem Uebergangszu- stand	S. 21
I e 1	Esterwanderungen als polare sigmatrope Verschiebungen	S. 24
I e 2	Beispiele	S. 25
I f	Auswahl eines Systems für systemati- sche Untersuchungen	S. 28

II	<u>Theoretischer Teil</u>	S. 31
II a	Darstellung von 5-R-1,2,3,4,5-Pentamethoxy-carbonyl-cyclopentadienen (I)	S. 32
II a 1	Darstellungsmethoden	S. 32
II a 1 α	Alkylierungen mit Alkyljodiden	S. 32
II a 1 β	Umsetzungen mit Diazoverbindungen	S. 33
II a 1 γ	Oxidative Einführung des Restes R	S. 34
II a 2	Modifizierung der Alkylierungen	S. 35
II a 3	Einführung von R = CN , SCH ₃ , S- ϕ	S. 37
II a 4	Modifizierung der Umsetzung mit Phenyl-diazoniumchlorid	S. 39
II a 5	Nucleophile Substitutionen	S. 41
II a 5 α	Umsetzung mit Natriummethylat	S. 41
II a 5 β	Umsetzung mit Aminen	S. 42
II a 5 γ	Umsetzung mit Cyanid, Thiophenolat	S. 44
II b	Umlagerung von 5-R-1,2,3,4,5-Pentamethoxy-carbonyl-cyclopentadienen (I)	S. 45
II b 1	Allgemeine Angaben zur Bestimmung der Reaktionskinetik	S. 45
II b 2	Umlagerungen mit Substituenten mit sp ³ -Hybridisierung am zurückbleibenden Rest R	S. 48
II b 3	Umlagerungen mit Substituenten mit sp ² -oder sp - Hybridisierung am zurückbleibenden Rest R	S. 50

II b 4	Umlagerungen mit Heteroatomen als zurückbleibender Rest R	S.52
II b 5	Thermisches Verhalten von 5-R-1,2,3,4,5-Pentamethoxycarbonyl-cyclopentadienen (I) mit R = H , Br , NO ₂	S.57
II b 6	Vergleich der Umlagerungsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit vom Substituenten R	S.59
II b 6 α	Zusammenstellung der Aktivierungsparameter	S.59
II b 6 β	Vergleich der relativen Umlagerungsgeschwindigkeiten	S.60
II b 7 α	Effekt des Lösungsmittels auf die Umlagerungsgeschwindigkeit	S.61
II b 7 β	Effekt des Lösungsmittels auf die Aktivierungsparameter	S.63
II b 8	Diskussion des ermittelten Substituenteneffekts	S.68
II c	Bestimmung des relativen Energieinhalts des umlagernden Donor - Akzeptor - Systems	S.72
II c 1	Darstellung der 1-R-2,3,4,5-Tetramethoxycarbonyl-cyclopentadienyl-anionen (XXXVIII)	S.74
II c 2	Polarographische Untersuchungen	S.80

II c 2 α	Meßverfahren	S.81
II c 3 α	Ermittelte Normalpotentiale bei pH 7	S.83
II c 3 β	Ermittelte Normalpotentiale bei pH 14	S.86
II c 4	Hückel-Koeffizienten der HOMO's der 1-R-2,3,4,5-Tetramethoxycarbonyl-cyclopentadienyl-anionen (XXXVIII)	S.89
II c 5	UV - Spektren der 1-R-2,3,4,5-Tetramethoxycarbonyl-cyclopentadienyl-anionen (XXXVIII)	S.91
II d	Umlagerung von 5-Methoxycarbonyl-5-methyl-cyclopentadien (LV)	S.98
II d 1	Darstellung	S.99
II d 2	Messung der Umlagerungsgeschwindigkeit	S.99
II d 2 α	mit Hilfe der NMR-Spektroskopie	S.99
II d 2 β	mit Hilfe der UV-Spektroskopie	S.100
II d 3	Diskussion	S.105
II e	Darstellungsversuche von 5-R,5-R'-1,2,3,4-Tetramethoxycarbonyl-cyclopentadienen (LVIII)	S.107
II e 1	Alkylierungs-und Acylierungsversuch von 1-R-2,3,4,5-Tetramethoxycarbonyl-cyclopentadienyl-anionen (XXXVIII)	S.108
II e 2	Syntheseplan ausgehend von Quadricyclanon-derivaten (LX)	S.108
II e 3	Modifizierung des Syntheseplans, Darstellung von 7-R,7-R'-Norbornadien-2,3-dicarbonsäuredimethylester	S.112

II f	<u>Zusammenfassung</u>	S.115
III	<u>Experimenteller Teil</u>	S.119
III a	Allgemeines	S.120
III b	Darstellung von 5-R-1,2,3,4,5-Pentamethoxycarbonyl-cyclopentadienen (I)	S.121
III b 1	Darstellung von 5-Aethyl-1,2,3,4,5-Pentamethoxycarbonyl-cyclopentadien (XI)	S.121
III b 2	Darstellung von 5-Isopropyl-1,2,3,4,5-pentamethoxycarbonyl-cyclopentadien(XII)	S.122
III b 3	Darstellung von 5-Cyano-1,2,3,4,5-pentamethoxycarbonyl-cyclopentadien (XIV)	S.122
III b 4	Darstellung von 5-Methylmercapto-1,2,3,4,5-pentamethoxycarbonyl-cyclopentadien (XV)	S.123
III b 5	Darstellung von 1,2,3,4,5-Penta-methoxycarbonyl-5-phenylmercapto-cyclopentadien (XVI)	S.124
III b 6	Darstellung von 1,2,3,4,5-Penta-methoxycarbonyl-5-phenyl-cyclopentadien (VII)	S.125
III b 7	Darstellung von 5-Methoxy-1,2,3,4,5-pentamethoxycarbonyl-cyclopentadien (XVIII)	S.126
III b 8	Darstellung von 5-Dimethylamino-1,2,3,4,5-pentamethoxycarbonyl-cyclopentadien (XIX)	S.127

III b 9	Darstellung von 1,2,3,4,5-Pentamethoxy-carbonyl-5-phenylamino-cyclopentadien (XX)	S. 128
III b 10	Versuch zur Darstellung von 5-Amino-1,2,3,4,5-pentamethoxycarbonyl-cyclopentadien (XXI)	S. 129
III b 11	Darstellung von 1-Amino-2,3,4,5,5-pentamethoxycarbonyl-cyclopentadien (XXII)	S. 130
III b 12	Darstellung von 2,3,4,5,5-Pentamethoxy-carbonyl-1-methylamino-cyclopentadien (XXIII)	S. 131
III c	Isolierung und Charakterisierung von 1-R-2,3,4,5,5-Pentamethoxycarbonyl-cyclopentadienen (II)	S. 132
III c 1	1-Cyano-2,3,4,5,5-penta-methoxycarbonyl-cyclopentadien (XXVIII)	S. 133
III c 2	2,3,4,5,5-Pentamethoxycarbonyl-1-phenyl-cyclopentadien (XXIX)	S. 134
III c 3	1,3,4,5,5-Pentamethoxycarbonyl-2-phenyl-cyclopentadien (XXX)	S. 134
III c 4	1-Methoxy-2,3,4,5,5-penta-methoxycarbo-nyl-cyclopentadien (XXXII)	S. 135
III c 5	1-Dimethylamino-2,3,4,5,5-penta-methoxy-carbonyl-cyclopentadien (XXXIII)	S. 135

III c 6	2,3,4,5,5-Penta-methoxycarbonyl-1-phenyl- amino-cyclopentadien (XXXIV)	S.136
III d	Darstellung von 1-R-2,3,4,5-Tetra-meth- oxycarbonyl-cyclopentadienyl-anionen (XXXVIII)	S.136
III d 1	1,2,3,4-Tetra-methoxycarbonyl-5-methyl- cyclopentadienyl-Natriumsalz (XXXIX)	S.136
III d 2	1-Aethyl-2,3,4,5-Tetra-methoxycarbonyl- cyclopentadienyl-Natriumsalz (XL)	S.137
III d 3	1-Isopropyl-2,3,4,5-tetra-methoxycarbo- nyl-cyclopentadienyl-Natriumsalz (XLI)	S.138
III d 4	1-Carbomethoxymethyl-2,3,4,5-tetra-meth- oxycarbonyl-cyclopentadienyl-Natrium- salz (XLII)	S.139
III d 5	1,2,3,4-Tetra-methoxycarbonyl-5-phenyl- cyclopentadienyl-Natriumsalz (XLIII)	S.140
III d 6	1-Methoxy-2,3,4,5-tetra-methoxycarbonyl- cyclopentadien (XLIV)	S.140
III d 7	1-Cyano-2,3,4,5-tetra-methoxycarbonyl- cyclopentadienyl-Natriumsalz (XLV) und 1-Cyano-2,3,4,5-tetra-methoxycarbonyl-cyc- lopentadien (XLVI)	S.141
III d 8	1-Amino-2,3,4,5-tetra-methoxycarbonyl- cyclopentadienyl-Natriumsalz (XLVII)	S.143

III d 9	1-Dimethylamino-2,3,4,5-tetramethoxycarbonyl-cyclopentadienyl-Natriumsalz (XLVIII) und 1-Dimethylamino-2,3,4,5-tetra-methoxycarbonyl-cyclopentadien (XXXXIX)	S.144
III d 10	1,2,3,4-Tetra-methoxycarbonyl-cyclopentadienyl-Natriumsalz (LI)	S.145
III d 11	1-Methyl-mercapto-2,3,4,5-tetra-methoxycarbonyl-cyclopentadienyl-Natriumsalz (LIII)	S.145
III d α	Tabelle der UV-Spektren der 1-R-2,3,4,5-Tetramethoxycarbonyl-cyclopentadienyl-Natriumsalze (XXXVIII) in Methanol	S.146
III d β	Polarographische Messungen der 1-R-2,3,4,5-Tetramethoxycarbonyl-cyclopentadienyl-Natriumsalze (XXXVIII)	S.147
III e	Darstellung von 5-Methoxycarbonyl-5-methyl-cyclopentadien (LV)	S.149
III f	Umsetzung von 1-Carbomethoxy-methyl-2,3,4,5-tetramethoxycarbonyl-cyclopentadien mit Methyljodid	S.150
III g 1	Versuch einer Ringöffnung von 3,3-Dimethoxy-tetracyclo(3.2.o.o. ^{2,7} . ^{4,6})heptan-1,5-dicarbonsäuredimethylester (LXV)	S.151
III g 2	Versuch einer Ringöffnung von 3-Cyano-3-methoxy-tetracyclo(3.2.o.o. ^{2,7} . ^{4,6})heptan-1,5-dicarbonsäuredimethylester (LXVI)	S.153

III h	Darstellung von 3-Carbomethoxy-methylen-tetracyclo(3.2.o.o. ^{2,7} . ^{4,6})heptan-1,5-dicarbonsäuredimethylester (LXVIII)	S. 153
III i	Darstellung von 3-Acetonyliden-tetracyclo(3.2.o.o. ^{2,7} . ^{4,6})heptan-1,5-dicarbonsäuredimethylester (LXX)	S. 154
III j	Umsetzungen von (LXVIII) und (LXX) mit Kaliumcyanid und Lithiumdimethylcuprat	S. 156
III k	Darstellung von 7-Methoxycarbonyl-7-methyl-norbornadien-2,3-dicarbonsäure-dimethylester (LXXV)	S. 158
III l	Darstellung von 7-Acetoxy-methylen-7-methyl-norbornadien-2,3-dicarbonsäure-dimethylester (LXXVIII)	S. 159
IV	<u>Literaturverzeichnis</u>	S. 161

I

E I N L E I T U N G

U N D P R O B L E M S T E L L U N G

I a Sigmatrope Verschiebungen

Woodward und Hoffmann⁽¹⁾ veröffentlichten 1965 eine Zusammenfassung ihrer Regeln über die Erhaltung der Orbitalsymmetrie bei konzertierten Reaktionen. Hiermit lieferten sie eine Deutung für eine Vielzahl von Reaktionsklassen, zu denen auch die sigmatropen Verschiebungen gehören. Man versteht darunter die intramolekulare Wanderung eines Restes R entlang eines π -Systems. Diese Wanderung ist reversibel, es stellt sich ein Gleichgewicht ein, dessen Lage durch die Energie des Ausgangs- und des Endzustandes bestimmt ist. In einem all-cis Polyen besteht theoretisch die Möglichkeit einer supra- oder einer antarafacialen Wanderung des Restes R. In kleinen und mittleren Ringen ist eine antarafaciale Wanderung aus geometrischen Gründen nicht möglich. Alle in dieser Arbeit beschriebenen sigmatropen Wanderungen am Cyclopentadien-Gerüst werden daher suprafacialer Natur sein. Hierfür gelten folgende Auswahlregeln :

Thermisch induziert

1,3 Inversion

1,5 Retention

Photochemisch induziert

1,3 Retention

1,5 Inversion

I b Analyse der Reaktionskomponenten

Eine Vielzahl sigmatroper Reaktionen ist in den letzten Jahren beschrieben worden. Seltener dagegen sind Untersuchungen, die zum Ziel haben, diese Reaktionsklasse systematisch aufzuklären. Dazu geht man von folgender Ueberlegung aus: Den Uebergangszustand einer sigmatropen Verschiebung kann man formal durch die Wechselwirkung zweier Radikale beschreiben, nämlich das Radikal des wandernden Restes R einerseits mit dem Radikal des π -Gerüsts andererseits. Will man weiteren Einblick in die Reaktion gewinnen, so gibt es zwei Möglichkeiten:

- a) Man benutzt stets dasselbe π -Gerüst und variiert den wandernden Rest R.
- b) Man behält den wandernden Rest R bei und variiert das π -Gerüst.

Das letztere geschieht am elegantesten, indem man durch geeignete Wahl von Substituenten das π -System verändert. Diese sollten sich am wirksamsten auf die Umlagerung auswirken, wenn sie sich am Ausgangspunkt der sigmatropen Verschiebung befinden.

I b 1 Variation des wandernden Restes R

Ich möchte hier die Arbeiten von Schieß⁽²⁾, Schöllkopf⁽³⁾, und Scheidt⁽⁴⁾ erwähnen. Sie bieten erstaunliche Ergebnisse hinsichtlich der Wanderungstendenz

von verschiedenen funktionellen Gruppen.

Die Gasphasenpyrolyse der aufgeführten Cyclohexadiene liefert nach der 1,5-Wanderung von R ein Produktgemisch, das aus einer nachfolgenden 1,5-Wasserstoffverschiebung und Aromatisierung entstanden ist.⁽²⁾



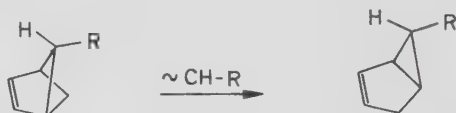
R	=	CO ₂ CH ₃	H	COCH ₃	CHO	
k _{rel}	=	0,014	1	3,98	125	bei 230°C
T _{Pyrolyse}	=	300-500°		200-450°	190-340°	

Schöllkopf⁽³⁾ beobachtete bei der folgenden Umlagerung an Pyridin-N-Oxiden einen relativ geringen Unterschied der Wanderungstendenzen, der bei Benzyl- und Alkylverschiebungen erst mit zunehmender Konjugation wuchs:



R	=	CH ₂ -C(CH ₃) ₃	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅	CH ₂ -CH ₃	CH ₂
k _{rel}	=	0,043	0,10	0,16	0,17	0,22
R	=	CH ₂ -C=CH	CH ₃	CH ₂ -ø	CH ₂ -CH=CH ₂	CH ₂ -CH=CH-CH ₃
k _{rel}	=	0,35	0,37	1,0	4,0	4,0
R	=	CH ₂ -CH=CH-CH=CH-CH ₃				
k _{rel}	=	390				

Ueber eine starke Abhängigkeit der Geschwindigkeit der folgenden 1,3 - Verschiebung vom wandernden Rest R-CH berichtete Scheidt⁽⁴⁾:

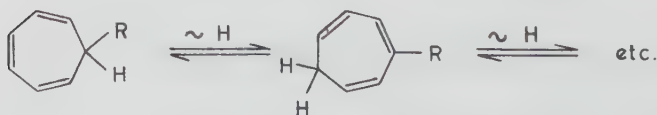


R	=	H ⁽⁵⁾	CH ₃ ⁽⁶⁾	O-COCH ₃	N ₃	OCH ₃	NH ₂
T	=	150-200°	120-150°	95-110°	30 - 50°	0°	0°

I b 2 Variationen am π - System (unpolare sigmatrope Verschiebungen)

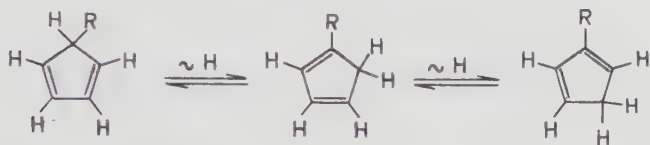
Ueber den Einfluß von Substituenten auf die Wanderungsfähigkeit funktioneller Gruppen wurden folgende Untersuchungen angestellt:

Einmal untersuchten mehrere Autoren am Cycloheptatrien die Substituenteneinflüsse in 7-Stellung auf die Wanderungstendenz von Wasserstoff. Die Substituenten umfaßten:



R	=	N(CH ₃) ₂ ⁽⁷⁾	OCH ₃ ⁽⁸⁾	C ₆ H ₅ ⁽⁹⁾	CN ⁽⁷⁾	SCH ₃ ⁽⁷⁾	CH ₃ ⁽¹⁰⁾	H
k _{rel}	=	700	100	100	60	40	9	1
R	=	H	, COOH	, COOCH ₃	, Tropy1	(11,12,13)		

Zum anderen untersuchten Breslow und Almy die 1,5-Wasserstoffverschiebung am Cyclopentadien und fanden eine deutliche Abhängigkeit der Umlagerungsgeschwindigkeit von den Substituenten in 5-Stellung. (14)



R =	CH ₃	D	Cl	Br	J
T =	20°	60°	75°	100°	100°
Rk-dauer	-	1h	2h	2h	>6h

R = Cyclopentadienyl > Alkyl

Neben den eben geschilderten unpolaren Wasserstoffverschiebungen berichtete Simpson⁽¹⁵⁾ von einer Substituenten - abhängigen Vinyl-Cyclopropan-Umlagerung, bei der sich die Aktivierungsenergie um 5 kcal/mol erniedrigte, wenn man von R = H zu R = OC(H)₃ überging.



I c Theoretische Ueberlegungen

Eine theoretische Interpretation für diese experimentellen Ergebnisse bietet Epiotis.⁽¹⁶⁾

Die Woodward - Hoffmann - Regeln können je nach der Natur der Reaktanden modifiziert werden, wenn sich zur Beschreibung des Uebergangszustandes andere Elektronenkonfigurationen als im Grundzustand als wichtig erweisen. Eine Wechselwirkung auch mit anderen als den Frontorbitalen beeinflusst den Weg der Reaktion.

Der Uebergangszustand wird durch die Wechselwirkung zweier Radikale beschrieben, nämlich das des Gerüsts mit dem der wandernden Gruppe. Ganz allgemein treten beim Uebergangszustand zwei Fragmente miteinander in Wechselwirkung, die man als reale oder formelle Moleküle beschreiben kann. Mit Ausnahme von identischen Fragmenten kann man von einem Donorfragment D und von einem Akzeptorfragment A sprechen. Die elektronischen Zustände im Uebergangszustand können als Linearkombination von Wellenfunktionen dieser beiden Radikale beschrieben werden.

I c 1 Basissatz der Konfigurationswellenfunktionen

Epiotis wählte zur Ableitung seiner Konfigurationswechselwirkung einen Basissatz von Konfigurationswellenfunktionen nullter Ordnung:

No - bond - Konfiguration : D A
 lokal angeregte Konfigurationen : $D^* A$ und $D A^*$
 charge - transfer - Konfigurationen : $D^+ A^-$ und $D^- A^+$

Die elektronische Besetzung dieser Konfigurationen zeigt das folgende Diagramm. Dabei ist die Lage der Akzeptorkonfiguration für eine unpolare und für eine polare sigmatrope Verschiebung verschieden.

Unpolar · Basissatzkonfiguration für 1,5-Verschiebung

$\bar{D}_5$	-	-	-	-	-	-	-
$\bar{D}_4$	-	-	-	-	-	+	+
$\bar{D}_3$	+	-	+	+	#	-	+
$\bar{D}_2$	#	#	+	#	#	#	#
$\bar{D}_1$	# +	# #	# #	+	#	# +	# -
	D A	$D^+ A^-$	$(D^+)_1 A^-$	$(D^+)_2 A^-$	$D^- A^+$	$D^* A$	$(D^-)^* A^+$

Polar Basissatzkonfiguration für 1,5-Verschiebung

$\bar{D}_5$	-	-	-	-	-	-	-
$\bar{D}_4$	-	-	-	-	-	+	+
$\bar{D}_3$	+	-	+	+	#	-	+
$\bar{D}_2$	#	#	+	#	#	#	#
$\bar{D}_1$	# +	# #	# #	+	#	# +	# -
	D A	$D^+ A^-$	$(D^+)_1 A^-$	$(D^+)_2 A^-$	$D^- A^+$	$D^* A$	$(D^-)^* A^+$

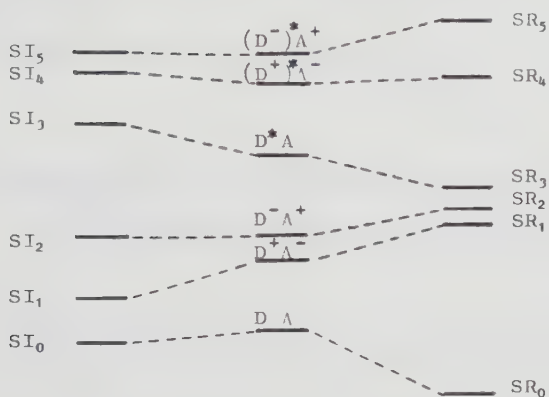
Die Energien der zugehörigen Konfigurationen lassen sich aus experimentellen Daten bestimmen :

$$\begin{aligned}
 E_{DA} &= 0 \\
 E(D^+A^-) &= -\epsilon_n + \epsilon_{m+1} - C = I_D - A_A - C \\
 E(D^-A^+) &= -\epsilon_m + \epsilon_{n+1} - C' = I_A - A_D - C' \\
 E(D^*A) &= -\epsilon_n + \epsilon_{n+1} \approx h\nu (n - n+1) \\
 E(DA^*) &= -\epsilon_m + \epsilon_{m+1} \approx h\nu (m - m+1)
 \end{aligned}$$

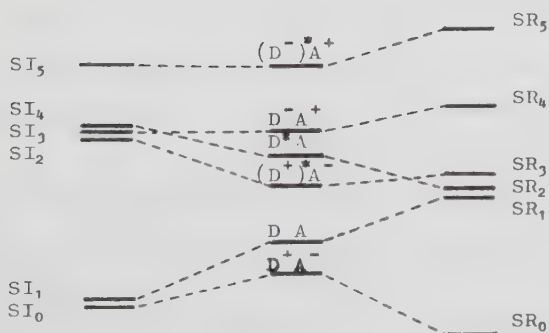
ϵ_n ist dabei die Energie des HOMO's des Donors, ϵ_{n+1} die des LUMO's des Donors, ϵ_m ist die Energie des HOMO's des Akzeptors, ϵ_{m+1} die des LUMO's des Akzeptors. I_D und I_A stellen die Ionisierungspotentiale des Donors bzw. des Akzeptors dar, A_D und A_A die Elektronenaffinitäten, C und C' charakterisieren die elektronische Anziehung des überzähligen Elektrons des einen Fragments durch die Elektronenlücke des anderen; sie betragen im Falle von sigmatropen Verschiebungen 3 - 6 eV.

Die beiden folgenden Abbildungen zeigen, wie durch die Wechselwirkung der Basissatzkonfigurationen in den beiden Fällen : suprafacial mit Retention = SR und suprafacial mit Inversion = SI die elektronischen Mehrkonfigurationen entstehen. Da sich die Basissatzkonfigurationen für den unpolaren und den polaren Fall unterscheiden, erhält man unterschiedliche Aufspaltungen,

Konfigurationswechselwirkungsdiagramme für



a) unpolare sigmatrope 1,5-Verschiebungen



b) polare sigmatrope 1,5-Verschiebungen

Aus beiden Konfigurationswechselwirkungsdiagrammen geht hervor, daß sowohl im unpolaren als auch im polaren Fall eine 1,5-Verschiebung unter Retention begünstigt ist, da der Zustand SR_0 eine kleinere Energie als Sl_0 hat.

I c 2 Allgemeine Aussagen über den Substituenten-
einfluß bei sigmatropen Verschiebungen

Die Konfigurationswechselwirkung trägt auch zum Verständnis des Einflusses von Substituenten auf die Reaktionsgeschwindigkeit pericyclischer Reaktionen bei, denn eine Stabilisierung oder Destabilisierung der getrennten Ladungen der am Uebergangszustand beteiligten Orbitale sollte sich direkt auf die Aktivierungsenergie auswirken. Substituenten, die dem Akzeptor Ladung entziehen oder dem Donor Ladung spenden können, wie zum Beispiel $-OCH_3$ oder $-C_6H_5$, sollten den D^+A^- Zustand noch besser stabilisieren und damit sein Energieniveau absenken. Dadurch wird die Aktivierungsenergie erniedrigt und die Reaktion beschleunigt.

Epiotis leitet aus seinen Konfigurationswechselwirkungsdiagrammen folgende allgemeine Aussagen über die elektronische Stabilisierung der Uebergangszustände für polare und unpolare sigmatrope Verschiebungen ab:

Sigmatrope

Stabilisierung

Verschiebung

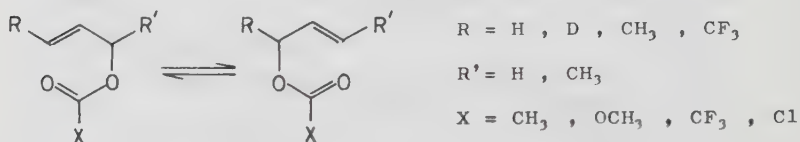
	<u>unpolarer</u>	<u>polarer</u>
	<u>Uebergangszustand</u>	
1,3 suprafacial (Inversion)	mittel	groß
1,3 suprafacial (Retention)	keine Differenz	
1,5 suprafacial (Inversion)	keine Differenz	
1,5 suprafacial (Retention)	mittel	groß

I d Beispiele für Substituenteneffekte bei Reaktionen mit polarem Uebergangszustand

In Abschnitt I b 2 finden sich Beispiele für Substituenteneffekte bei 1,5-Wasserstoffverschiebungen als Vertreter eines unpolaren Uebergangszustandes. Aber auch bei konzertierten Reaktionen mit polarem Charakter sind Substituenteneffekte beobachtet worden.

Lewis⁽¹⁷⁾ fand bei folgender polarer Cope-Umlagerung, daß die Umlagerungsgeschwindigkeit einerseits mit zunehmender Elektronegativität des Substituenten X steigt,

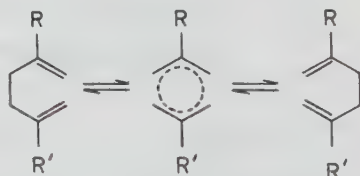
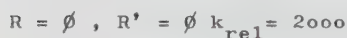
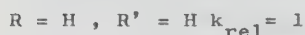
andererseits mit dem Elektronen - abgebenden Charakter von R und R' wächst.



Steigende Umlagerungsgeschwindigkeit wurde beobachtet bei:



Dagegen ist bei der von Dewar⁽¹⁸⁾ beschriebenen Umlagerung die Geschwindigkeitssteigerung der Reaktion auf die Stabilisierung der formalen Allylradikale durch die Phenylsubstituenten im Uebergangszustand zurückzuführen.



Eine Reihe von Autoren⁽¹⁹⁾ untersuchte die folgende Ringöffnung und fand eine starke Beschleunigung mit zunehmender Donorfähigkeit der Substituenten.

Substituenten: $\text{R}, \text{R}' = \text{H}$; $\text{R} = \text{CH}_3, \text{R}' = \text{H}$; $\text{R} = \text{CO-NHR}, \text{R}' = \text{H}$

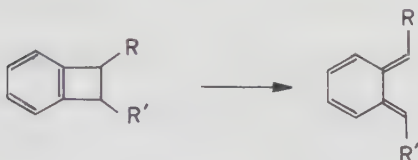
$T_{\text{Ringöffnung}}$: 200° 180° $156 - 190^\circ$

Substituenten: $R = \text{NH-COR}, R' = \text{H}$; $R, R' = \text{Br}$; $R, R' = \text{N}(\text{CH}_3)_2$

$T_{\text{Ringöffnung}}$: 110° 100° 60°

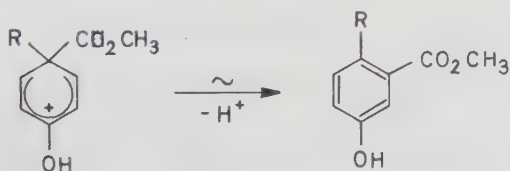
Substituenten: $R, R' = \emptyset$; $R = \text{NH}_2, R' = \text{H}$

$T_{\text{Ringöffnung}}$: 25° 20°



J. Marx⁽²⁰⁾ beobachtete einen Substituenteneffekt bei der sigmatropen Esterverschiebung an Cyclohexadienyl-kationen:

$R = \text{CH}_2\text{-CH}_3 < \text{CH}_3 < \text{C}_6\text{H}_5$
 $k_{\text{rel}} = 0,45 \quad 1 \quad 1,35$



I e 1 Esterwanderungen als polare sigmatrope
 Verschiebungen

Die Untersuchungen von Breslow⁽¹⁴⁾ am Cyclopentadien und die anderer Autoren am Cycloheptatrien⁽⁷⁻¹³⁾, die ich in Abschnitt I b 2 erwähnte, beziehen sich auf Substituenteneffekte bei einer unpolaren Wasserstoffverschiebung, für die Epiotis⁽¹⁶⁾ mittlere Geschwindigkeitssteigerungen vorhersagte. Es wäre von Interesse, die ebenfalls vorhergesagte große Geschwindigkeitssteigerung bei polaren sigmatropen Verschiebungen experimentell zu beweisen.

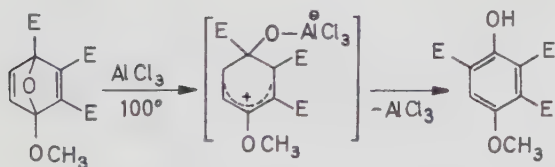
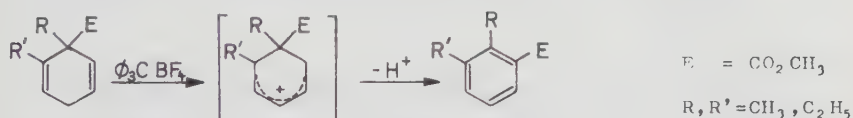
Für eine Untersuchung von Substituenteneffekten bei polaren konzertierten Reaktionen sind Ester wegen ihrer elektronenziehenden Wirkung als Akzeptoren hervorragend geeignet. Acyl- und Cyanidgruppen eignen sich im Prinzip ebenfalls. Ester- und Acylverschiebungen sind recht häufig beobachtete Reaktionen. Leider handelt es sich meist um isolierte Berichte über Wanderungen an unterschiedlichen π -Systemen, wobei durch die verschiedensten Reaktionsbedingungen ein Vergleich erschwert wird. Außer der Arbeit von Marx⁽²⁰⁾ sind bei anderen Esterverschiebungen noch keine weiteren kinetischen Messungen in dieser Hinsicht unternommen worden. Dabei lassen die von Marx für nur drei verschiedene Substituenten ermittelten Effekte auf weit drastischere Ergebnisse schlie-

ßen, wenn man bedenkt, daß bei unterschiedlichen π -Systemen der Temperaturbereich, in dem Esterwanderungen auftreten können, von 0-500°C reicht. Es sollte dabei allgemein eine starke Skelett- und Substituentenabhängigkeit zu beobachten sein.

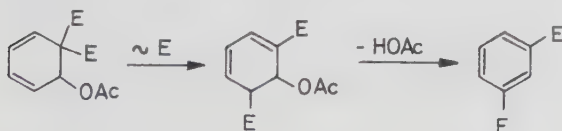
I e 2 Beispiele

Ich möchte hier eine kurze Uebersicht über die eben erwähnten Acyl- und Esterverschiebungen geben. Eine Zusammenfassung bis 1971 bietet dazu der Uebersichtsartikel von Acheson.⁽²¹⁾

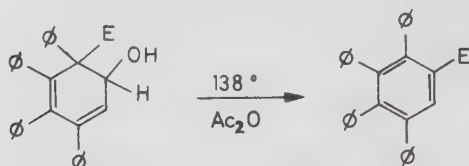
Acheson fand auch weitere Beispiele für Esterverschiebungen an Cyclohexadienyl-kationen.⁽²²⁾



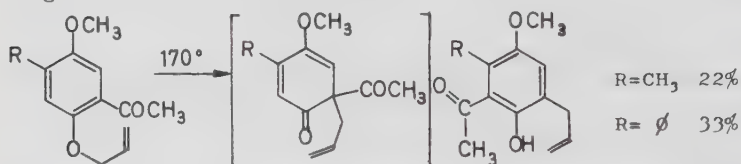
Im Gegensatz dazu treten Esterverschiebungen am Cyclohexadien selbst erst bei 300-455°C ein.⁽²³⁾



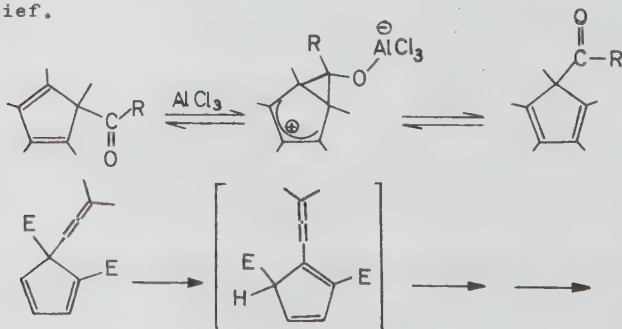
Eine von Harrison⁽²⁴⁾ formulierte Esterverschiebung ist nicht eindeutig, da am Produkt nicht zu unterscheiden ist, ob Ester oder Phenyl gewandert ist.



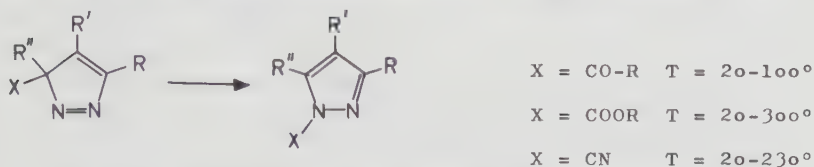
Eine Acylwanderung im Anschluß an eine Allylumlagerung beobachtete Falshaw.⁽²⁵⁾



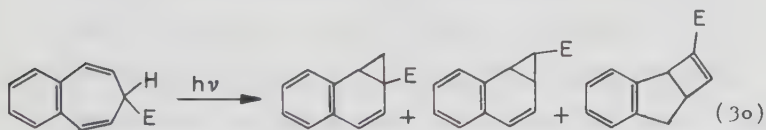
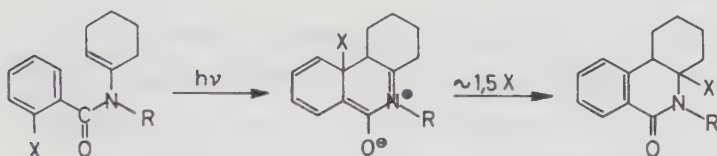
Wanderungen von Acyl- und Estergruppen am Cyclopentadiengerüst beobachtete Feys⁽²⁶⁾ unter dem Einfluß von Friedel-Crafts-Katalysatoren, Nelson⁽²⁷⁾ beschrieb eine unkatalysierte sigmatrope Esterwanderung, die bei 80°C ablief.



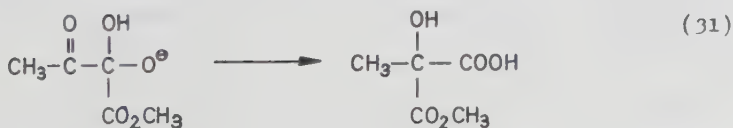
Acyl- Cyanid- oder Esterwanderungen an Pyrazolen wurden je nach Substituenten bei 20-300°C beobachtet. (22,28)

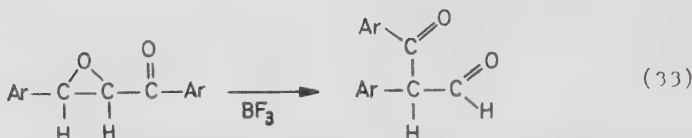
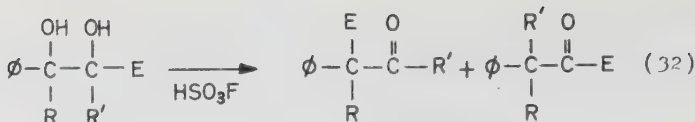


Eine photochemisch induzierte Wanderung verschiedener Reste X beobachtete Ninomija⁽²⁹⁾, eine andere Swenton.⁽³⁰⁾



Ferner möchte ich noch einige Acyl- und Esterwanderungen, die im Sinne von Pinakolon- und Benzilsäureumlagerungen verlaufen, erwähnen.

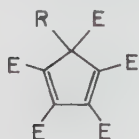




I f Auswahl eines Systems für systematische Untersuchungen

In dieser Vielzahl isolierter Berichte über Ester- oder Acylverschiebungen war bisher ein umfassender Vergleich von Wanderungsgeschwindigkeiten und Substituenteneffekten nicht möglich, denn nahezu alle Autoren benutzten unterschiedliche π -Systeme, unterschiedliche Lösungsmittel und bisweilen Katalysatoren.

Ich möchte deshalb in meiner Arbeit über die relativen Wanderungsgeschwindigkeiten von Estergruppen an einem einheitlichen π -System in Abhängigkeit von unterschiedlichen Substituenten am Ausgangspunkt der Wanderung berichten. Als System wählte ich das 5-R-1,2,3,4,5-Pentamethoxycarbonyl-cyclopentadien (I).



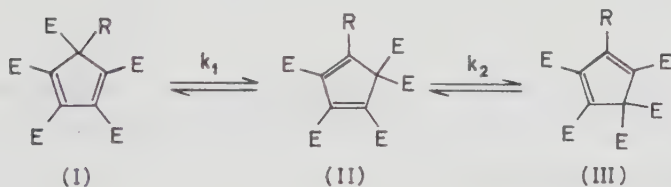
(I)

(I) weist zur Beobachtung von Substituenteneffekten folgende Vorteile auf:

Die elektronenziehende Wirkung der Estergruppen am Ring verhindert, daß (I) bei thermischer Belastung eine störende Dimerisierung entsprechend einer Diels-Alder-Reaktion eingeht.

Verbindungen dieser Art sind thermisch über einen weiten Bereich gegenüber Zersetzung stabil, und daher zur Untersuchung einer thermischen Umlagerung geeignet.

Die Umlagerung tritt, wie ich in meiner Diplomarbeit⁽³⁴⁾ beweisen konnte, streng intramolekular ein und führt im Idealfall zu folgendem Gleichgewicht:



Methylestergruppen haben außerdem den Vorteil, daß man die Umlagerung an Hand der deutlich getrennten Signale im Kernresonanzspektrum verfolgen kann. Eine Verfolgung der Umlagerung mit anderen Methoden ist wegen der chemischen und spektroskopischen Ähnlichkeit der im Gleichgewicht vorhandenen Isomeren nicht möglich.

Das 1,2,3,4,5-Pentamethoxycarbonyl-cyclopentadien-System ist synthetisch leicht zugänglich und bietet theoretisch eine Reihe präparativer Möglichkeiten, diverse Substituenten in 5-Stellung einzuführen, wie z.B.: für R

Verschiedene Alkylsubstituenten:

CH_3 ; CH_2-CH_3 ; $\text{CH}_2-\text{R}'$; etc.

Verschiedene Arylsubstituenten :

C_6H_5 ; $\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}'$; etc.

Verschiedene Acylsubstituenten :

COCH_3 ; CN ; $\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$; etc.

Verschiedene Heteroatome :

$\text{N}-\text{R}'\text{R}''$; $\text{O}-\text{R}'$; $\text{S}-\text{R}'$; Cl ; Br ; NO_2 ; etc.

Ueber Versuche zur Darstellung dieser Verbindungen und ihre thermischen Esterverschiebungen möchte ich im Folgenden berichten.

II THEORETISCHER TEIL

II a Darstellung von 5-R-1,2,3,4,5-Pentamethoxycarbonyl-cyclopentadienen

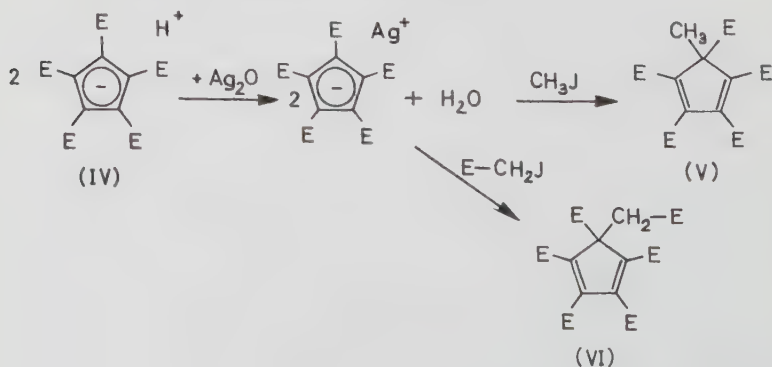
Zur Darstellung von 5-R-1,2,3,4,5-Pentamethoxycarbonyl-cyclopentadienen sind bereits in der Literatur mehrere Methoden bekannt, die alle vom stark sauren Pentamethoxycarbonyl-cyclopentadien ausgehen, welches sich leicht aus Acetylen-dicarbonssäuredimethylester darstellen läßt. (35)

II a 1 Darstellungsmethoden

II a 1 α Alkylierungen mit Alkyljodiden

LeGoff⁽³⁶⁾ stellte 1,2,3,4,5-Pentamethoxycarbonyl-5-methyl-cyclopentadien (V) dar, indem er das Silber-salz von Pentamethoxycarbonyl-cyclopentadien (IV) mit Methyljodid in siedendem Benzol alkylierte.

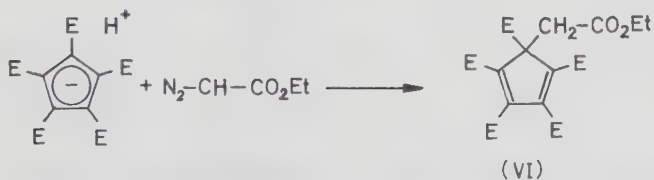
Schmidt⁽³⁴⁾ stellte in analoger Weise mit Jodessigsäure-äthylester 1,2,3,4,5-Pentamethoxycarbonyl-cyclopentadienyl-essigsäureäthylester (VI) dar.



II a 1 β Umsetzungen mit Diazoverbindungen

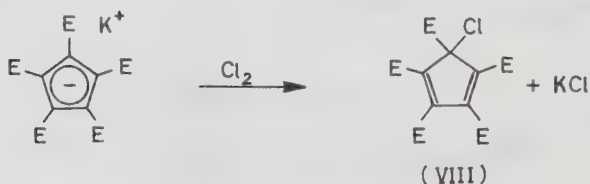
Cookson⁽³⁵⁾ stellte 1,2,3,4,5-Pentamethoxycarbonyl-5-methyl -cyclopentadien (V) durch Umsetzung von (IV) mit Diazomethan in Aether dar. Es gelang ihm ebenfalls mit Phenyl-diazoniumchlorid in Wasser 1,2,3,4,5-Pentamethoxycarbonyl-5-phenyl-cyclopentadien (VII) darzustellen.

Schmidt⁽³⁴⁾ setzte (IV) mit Diazoessigsäureäthylester zu (VI) um.

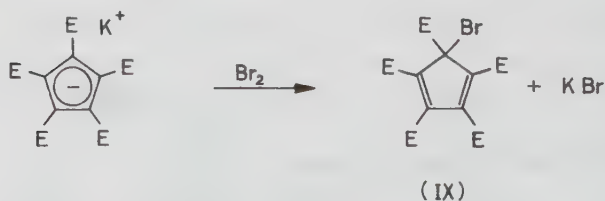


II a 1 Oxidative Einführung des Restes R

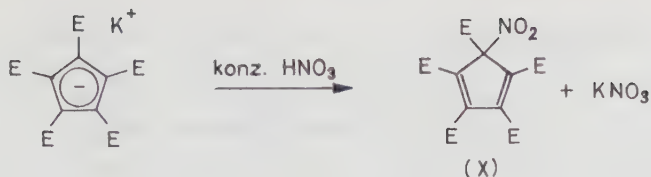
Ebenfalls von Cookson⁽³⁵⁾ stammt die Darstellung halogenierter Pentamethoxycarbonyl-cyclopentadiene: Die Umsetzung des Kaliumsalzes von Pentamethoxycarbonyl-cyclopentadien (IV) mit Chlor in Wasser führt quantitativ zu 5-Chlor-1,2,3,4,5-pentamethoxycarbonyl-cyclopentadien (VIII).



Die Umsetzung des Kaliumsalzes von (IV) mit einer Lösung von Brom in wässriger Kaliumbromidlösung ergibt quantitativ 5-Brom-1,2,3,4,5-pentamethoxycarbonyl-cyclopentadien (IX).



Nach Seitz⁽³⁷⁾ kann man das Kaliumsalz von (IV) mit konzentrierter Salpetersäure zu 1,2,3,4,5-Pentamethoxycarbonyl-5-nitro-cyclopentadien (X) nitrieren.



II a 2 Modifizierung der Alkylierungen

Es lag nun nahe, diese Verfahren modifiziert zur Einführung anderer Substituenten zu benutzen.

Für Alkylierungen bot die Methode von LeGoff⁽³⁶⁾ die günstigsten Voraussetzungen. Dabei zeigte sich, daß siedendes Benzol noch nicht optimal war, denn die Flüchtigkeit oder Zersetzlichkeit der Alkyljodide und des Pentamethoxycarbonyl-cyclopentadiens waren bei 80°C zu hoch.

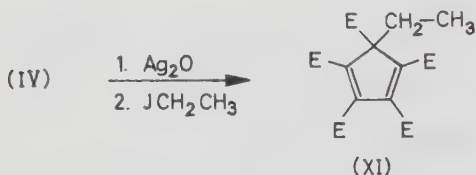
Ferner war das Silbersalz des Pentamethoxycarbonyl-cyclopentadiens in Benzol schwer löslich, daher wurde ein polareres Solvenz gesucht. Die Löslichkeit in Methylenchlorid erwies sich als erheblich besser. Dadurch verlief die Reaktion mit Alkyljodiden bereits bei Zimmertemperatur zu maximal 80 % iger Ausbeute. Ueberschüssiges Pentamethoxycarbonyl-cyclopentadien (IV) ließ sich nach der Umsetzung leicht mit Bicarbonatlösung entfernen. Die Reinigung der Verbindungen erfolgte günstigerweise durch Umkristallisation aus Aether, nötigenfalls unter Zusatz von Petroläther oder Cyclohexan. Dadurch trat weniger Substanzverlust auf und die

zum Teil labilen Verbindungen wurden thermisch weniger belastet.

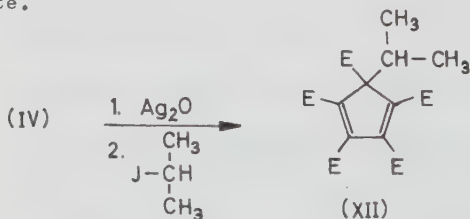
Auf diese Weise gelangen folgende Umsetzungen:

Das bereits beschriebene 1,2,3,4,5-Pentamethoxycarbonyl-5-methyl-cyclopentadien (V) ließ sich in 80 % iger Ausbeute darstellen.

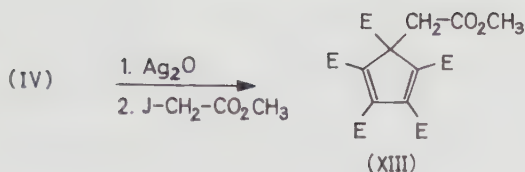
5-Aethyl-1,2,3,4,5-pentamethoxycarbonyl-cyclopentadien (XI) ließ sich in 50 % iger Ausbeute erhalten.



5-Isopropyl-1,2,3,4,5-pentamethoxycarbonyl-cyclopentadien (XII) bildete sich bei 20° in 38 % iger Ausbeute.



1,2,3,4,5-Pentamethoxycarbonyl-cyclopentadienyl-essigsäuremethylester (XIII) wurde nach der Methode von Schmidt⁽³⁴⁾ in 71 % iger Ausbeute aus Jodessigsäuremethylester in siedendem Benzol dargestellt.



Die geschilderte Methode versagte bei dem Versuch, Phenyl- oder tert. Butyl- als Substituent einzuführen.

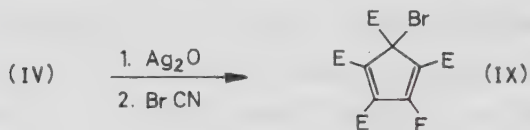
Eine Umsetzung im gezeigten Sinne ließ sich auch mit Alkylbromiden und Alkylchloriden, wenn auch mit wesentlich schlechteren Ausbeuten erzielen.

II a 3 Einführung von R = CN, SCH₃, SØ

Die von Cookson⁽³⁵⁾ gezeigten Umsetzungen von Pentamethoxycarbonyl-cyclopentadien (IV) mit Chlor zu (VIII) und mit Brom zu (IX) legten den Gedanken nahe, eine Umsetzung mit Halogencyaniden zu versuchen.

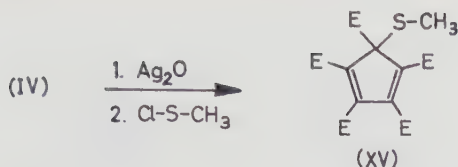
Leider reagierte eine wässrige Lösung des Pentamethoxycarbonyl-cyclopentadienyl- Kaliumsalzes weder mit Chlorcyan noch mit Bromcyan oder Dicyan. Der Einsatz des Silbersalzes unter denselben Bedingungen führte nur zu einem Niederschlag von Silberchlorid beziehungsweise Silberbromid, ohne daß sich die Cyanidgruppe mit dem Pentamethoxycarbonyl-cyclopentadienyl-anion verbunden hätte. Auch die Umsetzung des Silbersalzes in Benzol mit Chlor- oder Bromcyan verlief ergebnislos. In Methy-

lenchlorid bei 20-25° erhielt man innerhalb von drei Tagen mit Bromcyan neben Silbercyanid 5-Brom-1,2,3,4,5-pentamethoxycarbonyl-cyclopentadien (IX). Dagegen ergab die Umsetzung mit Chlorcyan unter diesen Bedingungen in 20 % iger Ausbeute 5-Cyano-1,2,3,4,5-pentamethoxycarbonyl-cyclopentadien (XIV) .

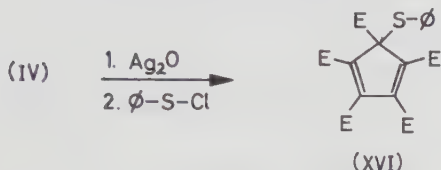


Mit einer analogen Methode ließen sich auch Schwefelhaltige Substituenten einführen.

Pentamethoxycarbonyl-cyclopentadien (IV) ließ sich in Methylenchlorid bei 20° zuerst mit Silberoxid und anschließend mit einem Ueberschuß an Methyl-sulphenylchlorid in 50-60 % iger Rohausbeute zu 5-Methylmercapto-1,2,3,4,5-pentamethoxycarbonyl-cyclopentadien (XV) umsetzen. Bedingt durch die leichte Zersetzlichkeit des Produkts ging die Reinausbeute bei der umständlichen Reinigung auf 20 % zurück.



Eine analoge Umsetzung mit Phenyl-sulfenylchlorid führte in 50 % iger Ausbeute zu 1,2,3,4,5-Pentamethoxycarbonyl-5-phenylmercapto-cyclopentadien (XVI) .

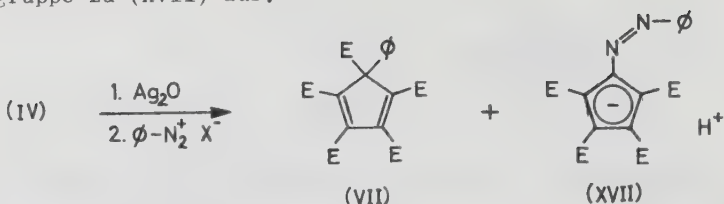


Entsprechende Umsetzungen mit Acetylchlorid und Benzoylchlorid verliefen ergebnislos, trotz sorgfältigster Trocknung aller Reaktanden.

II a 4 Modifizierung der Umsetzung mit Phenyl-diazoniumchlorid

Eine weitere Möglichkeit zur Synthese von 5-R-1,2,3,4,5-Pentamethoxycarbonyl-cyclopentadienen ist die bereits erwähnte Umsetzung mit Diazoverbindungen unter Abspaltung von Stickstoff nach Cookson.⁽³⁵⁾ Im Falle von Diazomethan war die Ausbeute befriedigend. Die Umsetzung mit Phenyl-diazoniumchlorid dagegen verlief nicht einheitlich. Hier trat, wie Cookson fand, als Konkurrenzreaktion eine Azokupplung mit dem Pentamethoxycarbonyl-cyclopentadienyl-anion unter Abspaltung einer Ester-

gruppe zu (XVII) auf.



Nach Cookson lag die Ausbeute an 1,2,3,4,5-Pentamethoxycarbonyl-5-phenyl-cyclopentadien (VII) nach einem Monat Reaktionsdauer unter 10 %. Um den Zerfall des Phenyl-diazoniumsalzes zu fördern, den man mit Schwermetallionen katalysieren kann, setzte ich das Silber-salz des Pentamethoxycarbonyl-cyclopentadiens (IV) mit Phenyl-diazoniumsulfat bei 0°C in Wasser innerhalb von 24 Stunden um. Nach Trennung der Reaktionsprodukte durch Chromatographie auf Aluminiumoxid erhielt ich Ausbeuten von 20 % an (VII) .

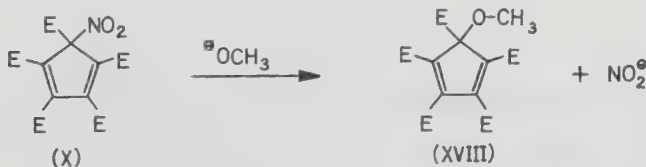
Der Schmelzpunkt der so erhaltenen Substanz lag nicht wie von Cookson angegeben bei 123-125° . Bei vorsichtigem Erwärmen erstarrte die Probe nämlich wieder bei ca. 120° und schmolz erneut bei 124°. Dabei handelt es sich jedoch bereits um 2,3,4,5,5-Pentamethoxycarbonyl-1-Phenyl-cyclopentadien (XXIX) , das Produkt einer 1,5 sigmatropen Esterverschiebung. (s. Abschnitt II b 3)

II a 5 Nucleophile Substitutionen

Ueber eine weitere Reaktionsmöglichkeit von 5-R-1,2,3,4,5-Pentamethoxycarbonyl-cyclopentadienen ist bisher noch nicht berichtet worden. Ich entdeckte, daß 1,2,3,4,5-Pentamethoxycarbonyl-5-nitro-cyclopentadien (X) einer nucleophilen Substitution zugänglich war. Vermulich verlief die Reaktion über einen primären Additionsschritt, der von einer Abspaltung eines Nitritanions gefolgt wurde.

II a 5 α Umsetzung mit Natriummethylat

So setzte sich (X) mit Natriummethylatlösung in absolutem Methanol bei -5 bis $+5^\circ \text{C}$ in drei bis vier Stunden in 30 % iger Ausbeute zu 5-Methoxy-1,2,3,4,5-pentamethoxycarbonyl-cyclopentadien (XVIII) um.

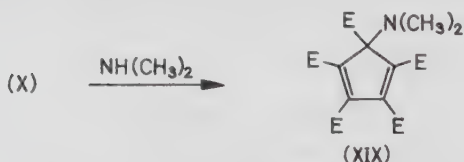


Außerdem entstanden verschiedene Nebenprodukte, die auf eine Decarboxylierung von (X) und (XVIII) zurückzuführen waren. (XVIII) könnte außerdem noch mit Base

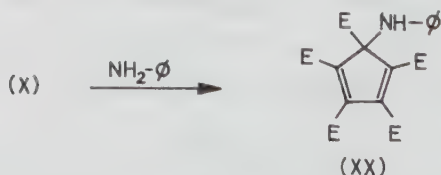
unter Ringöffnung reagiert haben. (s. Abschnitt II c 1)
Alle diese Nebenprodukte waren in Aether unlöslich und daher abtrennbar.

II a 5 β Umsetzung mit Aminen

Ohne störende Nebenreaktionen verlief die Umsetzung von (X) mit Aminen. Mit Dimethylamin ließ sich bei 10-20°C in 70-80 % iger Ausbeute 5-Dimethylamino-1,2,3,4,5-pentamethoxycarbonyl-cyclopentadien (XIX) erhalten.

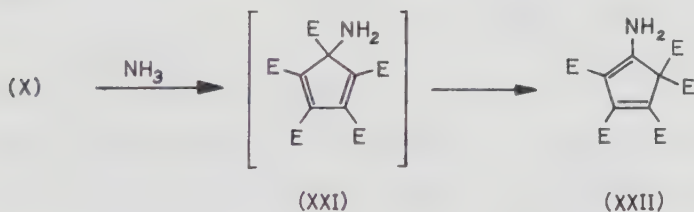


In gleicher Ausbeute entstand bei 20° mit Anilin in Methanol 1,2,3,4,5-Pentamethoxycarbonyl-5-phenyl-amino-cyclopentadien (XX).

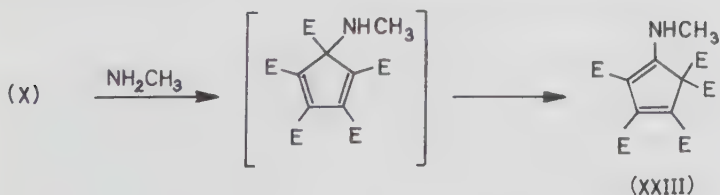


Die Umsetzung mit Ammoniak erwies sich als problematischer. Setzte man bei -5° C (X) in stöchiometrischen Mengen mit wäßrigem konz. Ammoniak um, so fiel nach ca. 10 min ein weißes Pulver aus, das nach seinem

Kernresonanzspektrum als 5-Amino-1,2,3,4,5-pentamethoxycarbonyl-cyclopentadien (XXI) identifiziert werden konnte. Bereits beim Stehenlassen bei 20° C und beim Versuch, es zu reinigen, färbte es sich gelb und zeigte damit an, daß unter diesen Bedingungen eine Esterwanderung eintrat. Trotz aller Vorsicht konnte deswegen bisher nur die umgelagerte Verbindung, nämlich 1-Amino-2,3,4,5,5-pentamethoxycarbonyl-cyclopentadien (XXII) rein isoliert werden.



Ebenso führte die Reaktion von (X) mit Methylamin bei 0-10 ° C zu 2,3,4,5,5-Pentamethoxycarbonyl-1-methylamino-cyclopentadien (XXIII), wobei auch hier während der Aufarbeitung eine Esterwanderung eingetreten sein dürfte.



II a 5 γ Umsetzung mit Cyanid , Thiophenolat

Es wurden noch weitere nucleophile Substitutionen versucht:

Die Umsetzung von 1,2,3,4,5-Pentamethoxycarbonyl-5-nitro-cyclopentadien (X) mit Kaliumcyanid in Methanol ergab in schlechter Ausbeute 5-Methoxy-1,2,3,4,5-pentamethoxycarbonyl-cyclopentadien (XVIII) . Sicher wirkte hier das Cyanid als Base. In Aceton dagegen trat mit Kaliumcyanid keine Reaktion ein.

Die Umsetzung von 1,2,3,4,5-Pentamethoxycarbonyl-5-nitro-cyclopentadien (X) mit Natrium-thiophenolat führte nicht zum gewünschten Produkt (XVI) . Vielmehr trat eine Oxidation des Thiophenolats zu Diphenyl-disulfid ein, und als Reduktionsprodukt wurde das Natriumsalz des Pentamethoxycarbonyl-cyclopentadiens (IV) erhalten. Dies ist auch verständlich, wenn man bedenkt, daß (X) stark oxidierende Eigenschaften besitzt und imstande ist, NO_2 abzugeben.

Diese Oxidationswirkung steht in guter Uebereinstimmung mit den Beobachtungen von Cookson⁽³⁵⁾ , der mit 5-Chlor-1,2,3,4,5-pentamethoxycarbonyl-cyclopentadien (VIII) oder mit 5-Brom-1,2,3,4,5-pentamethoxycarbonyl-cyclopentadien (IX) Jodid zu Jod oxidieren konnte.

II b Umlagerung von 5-R-1,2,3,4,5-Pentamethoxy-
carbonyl-cyclopentadienen

Ich möchte nun über meine Versuche berichten, die-
jenigen Verbindungen, deren Darstellung ich im voran-
gegangenen Abschnitt beschrieben habe, einer 1,5-sig-
matropen Esterverschiebung zu unterwerfen.



R = CH₃ , CH₂-CH₃ , CH(CH₃)₂ , CH₂-CO₂CH₃ , CN
C₆H₅ , OCH₃ , S-CH₃ , S-C₆H₅ , N(CH₃)₂
NH-C₆H₅ , Cl , NH₂ , NH-CH₃ , Br
H , NO₂

II b 1 Allgemeine Angaben zur Bestimmung der
Reaktionskinetik

Die Umlagerung sollte an Hand der ¹H-NMR-Spektren ver-
folgt werden. Dazu wurde ein Lösungsmittel benötigt, das
im Bereich von 6,5 - 0,0 δ keinerlei Resonanz aufwies,
da die Esterresonanz und die Signale der Substituenten
dort erschienen. Außerdem war es nötig, ein möglichst

hochsiedendes Lösungsmittel zu benutzen, weil die Messungen zum Teil in einem temperierten Spektrometer selbst durchgeführt wurden, und weil die Umlagerungen sich je nach Substituenten über einen weiten Temperaturbereich erstreckten.

Die Umlagerungen wurden daher in 0,1 - 0,2 molarer Lösung in o-Dichlorbenzol (Sdp. 186° C) durchgeführt.

Die Umlagerung wurde zumeist an Hand der Methoxyl-Signale im Kernresonanzspektrum verfolgt. Waren S-CH₃ , N(CH₃)₂ und CH₃ - Signale vorhanden, so wurden sie der größeren Genauigkeit wegen benutzt. Das Verhältnis der Integrale erlaubte die Berechnung der Umsätze pro Zeiteinheit. Leider ist die Genauigkeit der Integrale nur mit $\pm 5\%$ abzuschätzen. Es wurde daher zwischen fünf- und zehnmal integriert und durch Mittelwertbildung größere Genauigkeit erzielt.

Bei Reaktionen, die vollständig verliefen (100 % Umlagerung) verlief die Reaktion bis größer 75 % (das entspricht zwei Halbwertszeiten) streng nach 1. Ordnung. Allgemein wurde jede Reaktion mindestens über zwei Halbwertszeiten verfolgt. Außer bei sehr langen Reaktionszeiten wurde die Gleichgewichtseinstellung erreicht. Die Lage des Gleichgewichts wurde durch eine Reaktionsdauer von ca. 10 Halbwertszeiten bestimmt. Durch die Ungenauigkeit des Kernresonanzspektrums kann die Lage der Gleichgewichte nur mit $\pm 2\%$ angegeben werden.

Die Reaktionsgeschwindigkeiten wurden nach folgender Gleichung ermittelt: (38)

$$k_1 \cdot t = \frac{x_e}{a_0} \ln \frac{x_e}{x_e - x_t}$$

Dabei ist a_0 die Ausgangskonzentration an Ausgangsmaterial, x_e die Endkonzentration des Reaktionsprodukts, x_t die Konzentration des Reaktionsprodukts zur Zeit t .

Die Aktivierungsparameter wurden nach folgenden Gleichungen berechnet:

$$\ln k_r = \ln A - E_a / RT$$

$$E_a = \Delta H^\ddagger + RT$$

$$\ln A = \ln kT/h + \Delta S^\ddagger / R$$

E_a und $\ln A$ wurden ermittelt durch Auftragen von $\ln k_r$ gegen $1/T$.

Zur Fehlerrechnung wurde

$$\Delta H^\ddagger = RT^2 \frac{d \ln k_r}{dT} - RT$$

$$\Delta S^\ddagger = RT \frac{d \ln k_r}{dT} + R \ln k_r + R \ln kT/h - R$$

nach dT , $d \ln T$, $d \log k_r$ und $d \log k_r$ differenziert. Zur Berechnung von $d \log k_r$ wurde der Korrelations-

koeffizient der Ausgleichsgeraden zur Bestimmung der k_r - Werte herangezogen und als % Fehler eingesetzt.

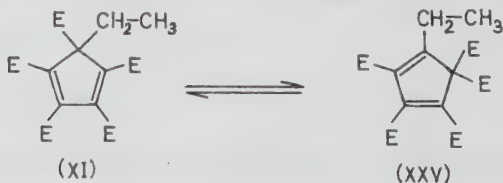
II b 2 Umlagerungen mit Substituenten mit sp^3 -Hybridisierung am zurückbleibenden Rest R

Die Umlagerung der 5-Alkyl-pentamethoxycarbonyl-cyclopentadiene führte zu Gleichgewichten.

1,2,3,4,5-Pentamethoxycarbonyl-5-methyl-cyclopentadien (V) lagerte in einem Temperaturbereich von 105 - 145° C zu einem Gleichgewicht von 50 % (V) und 50 % 2,3,4,5,5-Pentamethoxycarbonyl-1-methyl-cyclopentadien (XXIV) um.

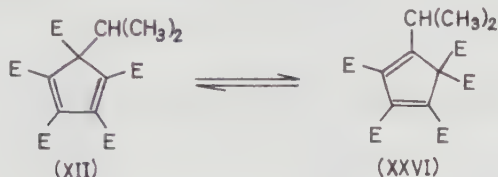


5-Aethyl-1,2,3,4,5-pentamethoxycarbonyl-cyclopentadien (XI) lagerte bei 99 - 129° C zu einem Gleichgewicht von 75 % (XI) und 25 % 1-Aethyl-2,3,4,5,5-pentamethoxycarbonyl-cyclopentadien (XXV) um.

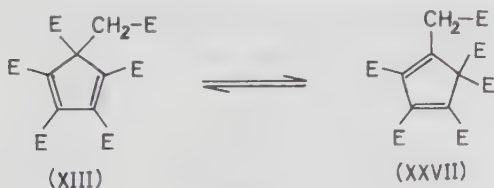


5-Isopropyl-1,2,3,4,5-pentamethoxycarbonyl-cyclopentadien (XII) lagerte bei 99 - 129° C zu einem Gleich-

gewicht von 75 % (XII) und 25 % 1-Isopropyl-2,3,4,5,5-pentamethoxycarbonyl-cyclopentadien (XXVI) um.



Da sich die umgelagerten Verbindungen von den Ausgangsmaterialien chemisch nur geringfügig unterscheiden, so daß sie sich nicht durch Chromatographie trennen ließen, wurde auf eine Trennung und Isolierung der Produkte verzichtet. Eine Trennung des durch thermische Umlagerung erhaltenen Produktgemisches von 1,2,3,4,5-Pentamethoxycarbonyl-cyclopentadienyl-essigsäuremethylester (XIII) und 2,3,4,5,5-Pentamethoxycarbonyl-cyclopentadienyl-essigsäuremethylester (XXVII) war mir bereits während meiner Diplomarbeit gelungen. Die Umlagerung in o-Dichlorbenzol bei 99 - 120° C führte zu einem Gleichgewicht von 50 % (XIII) und 50 % (XXVII).



Alkylsubstituenten

Zusammenstellung der Umlagerungsgeschwindigkeiten k in
Abhängigkeit von der Umlagerungstemperatur T

R:	CH ₃	CH ₂ -CH ₃	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ -CO ₂ CH ₃
T ₁	104,4	99,1	99,1	99,1
k ₁	2,86 10 ⁻⁵	9,63 10 ⁻⁶	8,54 10 ⁻⁶	3,20 10 ⁻⁵
T ₂	122,2	114,55	114,55	114,55
k ₂	1,54 10 ⁻⁴	4,78 10 ⁻⁵	4,93 10 ⁻⁵	1,56 10 ⁻⁴
T ₃	144,8	128,9	128,9	128,9
k ₃	9,95 10 ⁻⁴	1,94 10 ⁻⁴	1,97 10 ⁻⁴	6,23 10 ⁻⁴

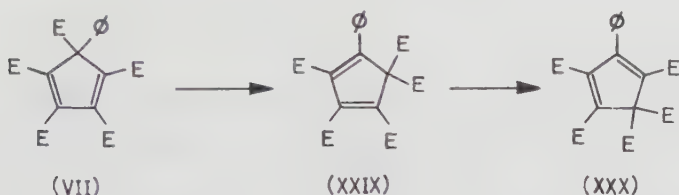
II b 3 Umlagerungen mit Substituenten mit sp²- oder sp - Hybridisierung am zurückbleibenden Rest R

Die Umlagerung von 5-Cyano-1,2,3,4,5-pentamethoxycarbonyl-cyclopentadien (XIV) wurde bei 85 - 129° C verfolgt und führte einheitlich zu 1-Cyano-2,3,4,5,5-pentamethoxycarbonyl-cyclopentadien (XXVIII), das mit den üblichen Methoden charakterisiert wurde.



Die Umlagerung von 1,2,3,4,5-Pentamethoxycarbonyl-5-phenyl - cyclopentadien (VII) wurde bei 93 - 128° C verfolgt und verlief vollständig zu 2,3,4,5,5-Pentamethoxycarbonyl -5- phenyl -cyclopentadien (XXIX) , das iso-

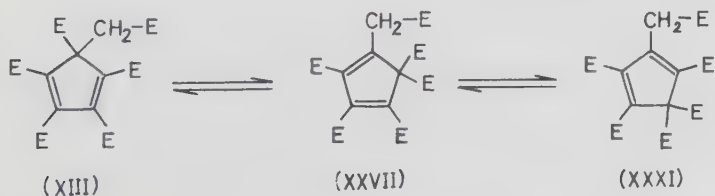
liert und nach den üblichen Methoden charakterisiert wurde.



Eine weitere Umlagerung von (VII) trat bei 127 - 147° C auf und führte vollständig zu 1,3,4,5,5-Pentamethoxycarbonyl-2-phenyl -cyclopentadien (XXX) . Auch dieses wurde isoliert und charakterisiert.

Die letztgenannte Umlagerung kann man mit Vorbehalt als Studie zum Substituenteneffekt einer Estergruppe betrachten. Ebenfalls unter diesen Aspekt fällt das Gleichgewicht, das sich im Anschluß an die Umlagerung von (XIII) einstellt. Bei 150 - 184° C erhielt man folgende Produktzusammensetzung, die an Hand des ¹H-NMR-spektrums bestimmt wurde:

(XVII) = 25 % , (XXVII) = 25 % , (XXXI) = 50 %



Zusammenstellung der Umlagerungsgeschwindigkeiten k in
Abhängigkeit von der Umlagerungstemperatur T

R	CN	C ₆ H ₅	CO ₂ CH ₃ (ø) (XXIX)→ (XXX)	CO ₂ CH ₃ (CH ₂ CO ₂ CH ₃) (XXVII)→ (XXXI)
T ₁	85,25	93,4	127,2	150,0
K ₁	9,19 10 ⁻⁵	2,21 10 ⁻⁵	3,44 10 ⁻⁵	3,95 10 ⁻⁵
T ₂	99,1	103,4	137,1	169,5
K ₂	3,53 10 ⁻⁴	5,65 10 ⁻⁵	8,10 10 ⁻⁵	1,60 10 ⁻⁴
T ₃	114,8	118,75	146,85	184,0
K ₃	1,365 10 ⁻³	2,135 10 ⁻⁴	2,20 10 ⁻⁴	6,23 10 ⁻⁴
T ₄	128,95	128,03		
K ₄	4,03 10 ⁻³	4,91 10 ⁻⁴		

II b 4 Umlagerungen mit Heteroatomen als zurück-
bleibendem Rest R

Die Umlagerung von 5-Methoxy-1,2,3,4,5-pentamethoxycarbonyl-cyclopentadien (XVIII) wurde bei 96 - 126° C beobachtet und führte vollständig zu 1-Methoxy-2,3,4,5,5-pentamethoxycarbonyl-cyclopentadien (XXXII), das isoliert und mit den üblichen Methoden charakterisiert wurde.

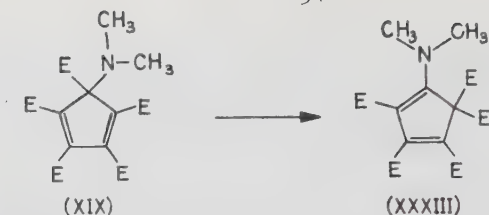


Die Umlagerung von 5-Amino-1,2,3,4,5-pentamethoxycarbonyl-cyclopentadien (XXI) trat bereits bei 20° C mit so großer Geschwindigkeit ein, daß bei der Aufarbeitung und Reinigung anstelle von (XXI) nur 1-Amino-2,3,4,5,5-pentamethoxycarbonyl-cyclopentadien (XXII) isoliert werden konnte. Löste man frisch erzeugtes Rohmaterial von (XXI) in o-Dichlorbenzol, so trat bereits bei 20 - 25° während der Aufnahme des NMR-Spektrums innerhalb von ca. 20 min vollständige Umlagerung ein.



Dieselben Überlegungen müssen auch für 1,2,3,4,5-Pentamethoxycarbonyl-5-methylamino-cyclopentadien gelten, welches nicht isoliert werden konnte. Wie bereits erwähnt, konnte nach der Aufarbeitung des Rohprodukts nur 2,3,4,5,5-Pentamethoxycarbonyl-1-methylamino-cyclopentadien (XXIII) erhalten werden.

Die Umlagerung von 5-Dimethylamino-1,2,3,4,5-pentamethoxycarbonyl-cyclopentadien (XIX) wurde bei 50-80°C beobachtet und führte vollständig zu 1-Dimethylamino-2,3,4,5,5-pentamethoxycarbonyl-cyclopentadien (XXXIII), welches isoliert und charakterisiert wurde.



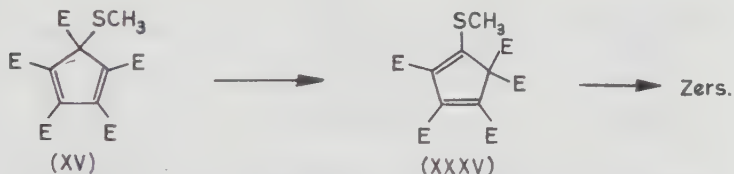
Ebenfalls vollständig verlief die Umlagerung von 1,2,3,4,5-Pentamethoxycarbonyl-5-phenylamino-cyclopentadien (XX) bei 49 - 80° C zu 2,3,4,5,5-Pentamethoxycarbonyl-1-phenylamino-cyclopentadien (XXXIV), welches isoliert und charakterisiert wurde.



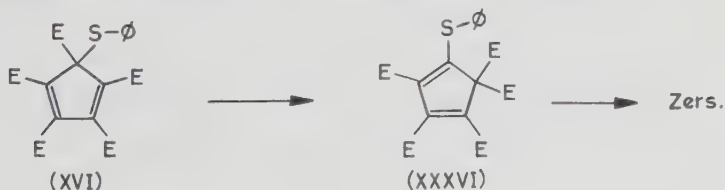
Zusammenstellung der Umlagerungsgeschwindigkeiten k in Abhängigkeit von der Temperatur T

R	OCH ₃	N(CH ₃) ₂	NH-φ
T ₁	96,0	49,7	48,8
k ₁	2,47 10 ⁻⁴	8,12 10 ⁻⁵	3,33 10 ⁻⁵
T ₂	104,5	59,7	58,8
k ₂	4,62 10 ⁻⁴	2,37 10 ⁻⁴	8,39 10 ⁻⁵
T ₃	125,85	70,25	68,75
k ₃	2,49 10 ⁻³	6,105 10 ⁻⁴	2,25 10 ⁻⁴
T ₄	-	79,45	80,1
k ₄	-	1,64 10 ⁻³	7,28 10 ⁻⁴

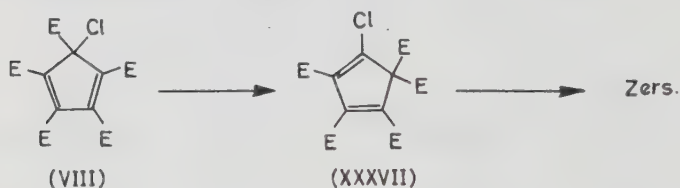
Die Umlagerung von 5-Methylmercapto-1,2,3,4,5-pentamethoxycarbonyl-cyclopentadien (XV) führte wohl irreversibel zu 1-Methylmercapto-2,3,4,5,5-pentamethoxycarbonyl-cyclopentadien (XXXV), doch zersetzten sich beide unter den Reaktionsbedingungen unter Bildung von Dimethyldisulfid mit einer Geschwindigkeit, die etwa in der gleichen Größenordnung lag wie die der Umlagerung selbst. Daher gelang es nicht, das Umlagerungsprodukt (XXXV) zu isolieren und zu charakterisieren.



Die Umlagerung von 1,2,3,4,5-Pentamethoxycarbonyl-5-phenylmercapto.-cyclopentadien (XVI) trat bei Temperaturen von 120 - 150° C ein, jedoch konnte die Reaktion nicht quantitativ anhand der NMR-Spektren verfolgt werden, weil die Signale von (XVI) und (XXXVI) nicht genügend getrennt waren. Außerdem trat auch hier unter den Reaktionsbedingungen in größerem Maße Zersetzung ein.



5-Chlor-1,2,3,4,5-pentamethoxycarbonyl-cyclopentadien (VIII) lagerte bei 150 - 190° C zu einem Gleichgewicht von 50 % (VIII) und 50 % 1-Chlor-2,3,4,5,5-pentamethoxycarbonyl-cyclopentadien (XXXVII) um. Die Lage des Gleichgewichts ist jedoch nur ungefähr anzugeben, da auch hier beginnende Zersetzung die Beobachtung der Gleichgewichtseinstellung über mehr als vier Halbwertszeiten verhinderte.



Zusammenstellung der Umlagerungsgeschwindigkeiten k in Abhängigkeit von der Umlagerungstemperatur T

R	T_1	T_2	T_3	T_4
SCH ₃	119,675	129,6	144,25	154,85
k	$3,42 \cdot 10^{-5}$	$7,75 \cdot 10^{-5}$	$2,56 \cdot 10^{-4}$	$5,67 \cdot 10^{-4}$
Cl	150,2	160,7	176,2	190,15
k	$4,30 \cdot 10^{-4}$	$8,95 \cdot 10^{-4}$	$3,09 \cdot 10^{-3}$	$7,33 \cdot 10^{-3}$

II b 5 Thermisches Verhalten von 5-R-1,2,3,4,5-Pentamethoxycarbonyl-cyclopentadienen mit R= H, Br, NO₂

5-Brom-1,2,3,4,5-pentamethoxycarbonyl-cyclopentadien (IX) erwies sich als thermisch noch labiler. Bei 150 - 170° C zersetzte es sich sofort, ohne daß eine Umlagerung zu erkennen gewesen wäre. Das NMR-Spektrum zeigte keinerlei neue Signale, nur eine starke Verbreiterung derer von (IX), was auf die Zersetzung zurückzuführen war.

Eine Untersuchung der theoretisch möglichen Umlagerung von Pentamethoxycarbonyl-cyclopentadien (IV) gelang leider nicht, da sich die Substanz bei 150° C bereits innerhalb einer Stunde vollständig zersetzte. Außerdem zeigte das NMR-Spektrum keinerlei getrennte Signale für die fünf Estergruppen, was vermutlich auf einen außerordentlich schnellen Austausch des Protons zwischen den einzelnen Ringpositionen zurückzuführen war. Es traten auch bei vorsichtigem Erwärmen keine neuen Signale auf, sondern nur die Anzeichen einer allmählichen Zersetzung.

Erwärmen von 1,2,3,4,5-Pentamethoxycarbonyl-5-nitro-cyclopentadien auf 60 - 100° C löste einen Zerfall in NO₂ und Pentamethoxycarbonyl-cyclopentadienyl-radikale aus, die sich vermutlich durch Dimerisation oder Reaktion

mit dem Lösungsmittel stabilisierten. Dadurch entstanden uneinheitliche Produkte.

Die Geschwindigkeitskonstanten für den Zerfall, der nach 1.Ordnung verlief, lauten:

T_1 : 62,0°C	T_2 : 88,55°C	T_3 : 99,9°C
k_1 : 3,82 10^{-5}	k_2 : 6,91 10^{-4}	k_3 : 2,61 10^{-3}

Die Aktivierungsparameter dieses Zerfalls lauten:

E_a	$\ln A$	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta S^\ddagger$
26,8 kcal/mol	30,0	26,1 kcal/mol	-1,24 cal/°mol
$\pm 1,25$		$\pm 1,25$	$\pm 3,5$

II b 6 Vergleich der Umlagerungsgeschwindigkeiten in
Abhängigkeit vom Substituenten R

II b 6 α Zusammenstellung der Aktivierungsparameter

R	E _a (kcal/mol)	lnA	ΔH [‡] (kcal/mol)	ΔS [‡] (cal/°mol)
NH ₂		Umlagerung bei 20° C		
NH(CH ₃)		Umlagerung bei 20° C		
N(CH ₃) ₂	21,93	24,70	21,25±0,5	-11,6±1,6
NH-φ	22,32	24,46	21,66±0,8	-12,1±2,4
CN	24,81	25,52	24,04±0,8	-10,3±2,0
OCH ₃	23,12	23,11	22,36±0,5	-15,0±1,4
φ	26,22	25,22	25,46±0,8	-10,6±2,0
CH ₂ CO ₂ CH ₃	28,62	28,29	27,85±1,0	-4,8 ±2,4
CH(CH ₃) ₂	31,40	31,29	30,63±1,0	+1,2 ±2,4
CH ₃	27,69	26,40	26,90±2,1	-8,6 ±2,8
CH ₂ -CH ₃	30,02	28,96	29,24±0,9	-3,4 ±2,4
Cl	28,14	25,63	27,26±1,4	-10,3±3,1
SCH ₃	26,81	24,00	25,00±0,9	-13,4±2,2
CO ₂ CH ₃ (1-φ)	31,53	29,27	30,72±2,0	-2,9 +4,7
CO ₂ CH ₃ (1-CH ₂ CO ₂ CH ₃)	30,58	26,11	29,70±3,6	-9,4 +8,0
Br		Zersetzung		
H		Zersetzung		
NO ₂		Zersetzung		

II b 6 β Vergleich der relativen Umlagerungsgeschwindigkeiten

Um vergleichbare Werte der Umlagerungen zu erhalten, wurden die kinetischen Daten auf zwei einheitliche Temperaturen bezogen. Dazu wählte ich $100^{\circ}\text{C} = 373,15^{\circ}\text{K}$ und $126,85^{\circ}\text{C} = 400,0^{\circ}\text{K}$. Beide Temperaturen liegen in einem Bereich, in dem die meisten Umlagerungen vorgenommen worden waren.

Die zugehörigen Geschwindigkeitskonstanten erhält man, indem man die zur Ermittlung der Aktivierungsparameter benutzte Auftragung von $\ln k$ gegen $1/T$ auf $1/373,15 = 2,68 \cdot 10^{-3}$ und $1/400,0 = 2,50 \cdot 10^{-3}$ extrapoliert. Daraus erhält man k_{rel} .

Tabelle der k_{rel} -Werte bezogen auf $k_{(\text{CH}_3)} = 1$

R	$k_1 (100^{\circ})$	$k_2 (126,85^{\circ})$	$k_1/k_{(\text{CH}_3)}$	$k_2/k_2 (\text{CH}_3)$
$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	$8,05 \cdot 10^{-3}$	$5,84 \cdot 10^{-2}$	435	258
$\text{NH}-\phi$	$3,72 \cdot 10^{-3}$	$2,80 \cdot 10^{-2}$	201	124
CN	$3,73 \cdot 10^{-4}$	$3,51 \cdot 10^{-3}$	20,1	15,5
OCH_3	$3,29 \cdot 10^{-4}$	$2,66 \cdot 10^{-3}$	17,8	11,8
ϕ	$4,02 \cdot 10^{-5}$	$4,31 \cdot 10^{-4}$	2,2	1,91
$\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$	$3,53 \cdot 10^{-5}$	$4,69 \cdot 10^{-4}$	1,91	2,08
$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$1,67 \cdot 10^{-5}$	$2,86 \cdot 10^{-4}$	0,9	1,27
CH_3	$1,85 \cdot 10^{-5}$	$2,26 \cdot 10^{-4}$	1,0	1,0
CH_2CH_3	$1,05 \cdot 10^{-5}$	$1,59 \cdot 10^{-4}$	0,57	0,7
Cl	$4,70 \cdot 10^{-6}$	$5,99 \cdot 10^{-5}$	0,25	0,265
SCH_3	$5,51 \cdot 10^{-6}$	$6,21 \cdot 10^{-5}$	0,3	0,275
CO_2CH_3 (1- ϕ)	$1,86 \cdot 10^{-6}$	$3,21 \cdot 10^{-5}$	0,1	0,142

II b 7 a Effekt des Lösungsmittels auf die Umlagerungs-
geschwindigkeit

Um die vermutete Polarität der Umlagerung nachzuweisen, sollte der Lösungsmittelleffekt auf die Reaktionsgeschwindigkeit geprüft werden. Besonders ausgeprägte Lösungsmittelleffekte beobachtet man bei Reaktionen, bei denen Ionen aus ungeladenen Molekülen entstehen. Daher sollte bei Reaktionen, deren Uebergangszustand polarer als die Reaktanden ist, wie bei der von mir beobachteten Umlagerung ein merklicher Lösungsmittelleffekt auftreten.

Ich wählte zur Untersuchung des Lösungsmittelleffekts die Umlagerung von 5-Dimethylamino-1,2,3,4,5-pentamethoxycarbonyl-cyclopentadien (XIX) zu 1-Dimethylamino-2,3,4,5,5-pentamethoxycarbonyl-cyclopentadien (XXXIII), da sie bereits bei Temperaturen unter 100° C vonstatten geht, vollständig verläuft und an Hand der Dimethylamino-Signale im NMR-Spektrum bequem zu verfolgen ist.

Als Lösungsmittel verwendete ich ihrer unterschiedlichen Polarität wegen : Benzol, o-Dichlorbenzol, Aceton (D_6), Acetonitril (D_3), Methanol (D_4).

Die E_T -Werte stellen ein Maß für die Polarität des Lösungsmittels dar. Bei Reaktionen zwischen neutralen, dipolaren Molekülen soll die Abhängigkeit zwischen $\log k_r$ und E_T -Wert linear sein.⁽³⁹⁾

Kinetik der Umlagerung von (XIX) in verschiedenen
Lösungsmitteln bei 59° C

Lösungsmittel	E_T	$k_{59,0^\circ\text{C}}$	k_{rel}	$\log k_{59,0^\circ\text{C}}$
Benzol	34,5	$9,77 \cdot 10^{-5}$	1,0	-4,01
o-Dichlorbenzol	38,1	$2,23 \cdot 10^{-4}$	2,28	-3,652
Aceton (D_6)	42,2	$1,92 \cdot 10^{-4}$	1,97	-3,717
Acetonitril (D_3)	46,0	$2,32 \cdot 10^{-4}$	2,38	-3,645
Methanol (D_4)	55,5	$1,57 \cdot 10^{-4}$	1,61	-3,805

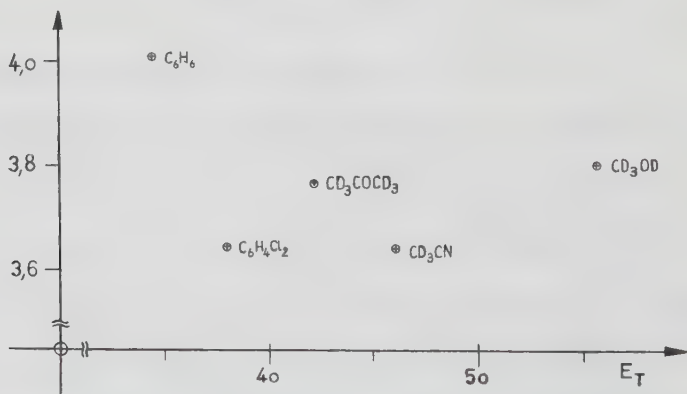


Abb. 1 Korrelation zwischen E_T -Werten und $\log k_{59,0^\circ\text{C}}$ -
Werten für fünf verschiedene Lösungsmittel.

Aus Abb. 1, in dem die eigenen Meßwerte wiedergegeben sind, erkennt man leicht, daß so gut wie keine Korrelation der Reaktionsgeschwindigkeit der untersuchten sigmatropen Umlagerung mit den Lösungsmittelparametern besteht.

Dazu schreibt Wigfield: (40)

" Während ein großer Lösungsmittelleffekt auf die Reaktionsgeschwindigkeit einen ionischen Mechanismus anzeigen kann, so bedeutet die Abwesenheit eines großen oder sogar mittleren Effekts auf die Reaktionsgeschwindigkeit nicht die unbestrittene Anwesenheit eines nicht-ionischen Mechanismus. Reaktionsgeschwindigkeiten in der Größenordnung von 10 sind für einen ionischen Mechanismus mit frühem Übergangszustand möglich. "

II b 7 β Effekt des Lösungsmittels auf die Aktivierungsparameter

Es wurde nun nach einem anderen Indiz für die Polarität eines Uebergangszustandes gesucht.

" Reaktionen, bei denen aus Neutralmolekülen Ionen entstehen, zeigen durchweg negative Aktivierungsentropien. Die Ladungstrennung beginnt bereits im Uebergangszustand. Jedes Ende des Dipols wird dabei solvatisiert, wobei die Solvenzmoleküle in bestimmter Weise orientiert sein müssen. Die Erhöhung des Ordnungsgrades bedeutet eine Entropieabnahme. Führt man eine Reaktion, bei der Ionen entstehen, in Lösungsmitteln verschiedener Polarität aus, so beobachtet man im allgemeinen die stärkste Entropieabnahme bei der Ausbildung des Uebergangszustandes in dem am wenigsten polaren Lösungsmittel. " (41)

Zur Ermittlung der Aktivierungsentropien benötigt man die Reaktionsgeschwindigkeiten bei verschiedenen Temperaturen. Dazu führte ich die Umlagerung von 5-Dimethyl-amino-1,2,3,4,5-pentamethoxycarbonyl-cyclopentadien (XIX) in Benzol ($E_T = 34,5$), o-Dichlorbenzol ($E_T = 38,1$) und Acetonitril (D_3) ($E_T = 46,0$) bei Temperaturen zwischen 44,5 und 79,5° C aus. (E_T -Wert Lit. (39))

Umlagerungsgeschwindigkeiten von (XIX) bei verschiedener Temperatur in Abhängigkeit vom Lösungsmittel

	Benzol	o-Dichlorbenzol	Acetonitril (D_3)
T_1	47,25	49,7	44,5
k_1	$2,62 \cdot 10^{-5}$	$8,123 \cdot 10^{-5}$	$4,38 \cdot 10^{-5}$
T_2	56,9	59,7	59,0
k_2	$6,35 \cdot 10^{-5}$	$2,37 \cdot 10^{-4}$	$2,32 \cdot 10^{-4}$
T_3	66,8	70,25	70,5
k_3	$1,605 \cdot 10^{-4}$	$6,105 \cdot 10^{-4}$	$7,05 \cdot 10^{-4}$
T_4	75,6		
k_4	$3,77 \cdot 10^{-4}$		

Aktivierungsparameter der Umlagerung von (XIX) in Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittel

Lösungs- mittel	E_T ($\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$)	E_a ($\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$)	$\Delta H^\ddagger$ ($\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$)	$\ln A$	$\Delta S^\ddagger$ ($\frac{\text{cal}}{\text{grd mol}}$)
Benzol	34,5	20,8 $\pm$ 0,4	20,1 $\pm$ 0,4	22,1	- 16,7 $\pm$ 1,1
o-Dichlor- benzol	38,1	21,9 $\pm$ 0,5	21,25 $\pm$ 0,5	24,7	- 11,6 $\pm$ 1,6
Acetoni- tril(D_3)	46,0	23,8 $\pm$ 0,8	23,1 $\pm$ 0,8	28,3	- 5,7 $\pm$ 2,3

Hier findet sich auch eine Erklärung für die fehlende Korrelation der kinetischen Lösungsmittelleffekte mit E_T . Mit der Zunahme der der Aktivierungsentropie, die eine Beschleunigung der Umlagerung hervorruft, geht eine Erhöhung der Aktivierungsenthalpie einher, die die Umlagerungsgeschwindigkeit verlangsamt. Dementsprechend beobachtet man per Saldo so gut wie keinen Effekt.

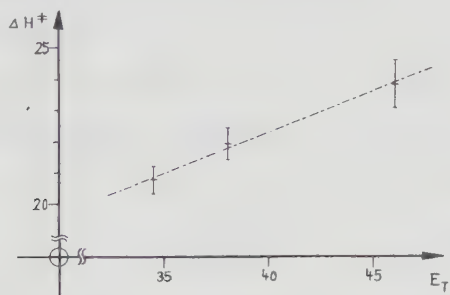


Abb. 2 Korrelation der $\Delta H^\ddagger$ -Werte mit den E_T -Werten

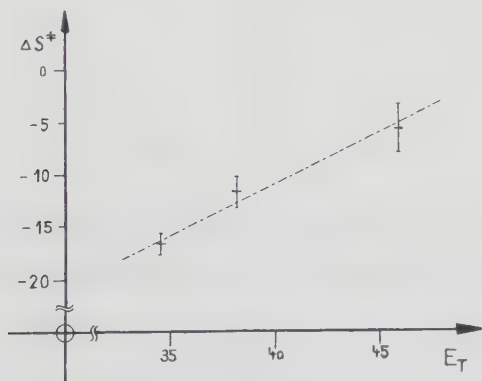


Abb. 3 Korrelation der $\Delta S^\ddagger$ -Werte mit den E_T -Werten

Man beobachtet eine deutliche Abhängigkeit der Aktivierungsentropie von der Polarität des Lösungsmittels. Eine Steigerung des E_T -Wertes um 11,5 kcal/mol ruft eine Positivierung der Aktivierungsentropie um 11,0 cal/°mol hervor.

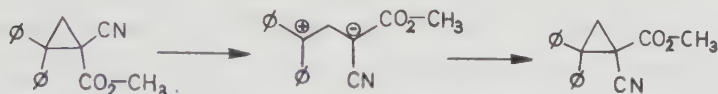
Eine Zunahme der Aktivierungsentropie in Abhängigkeit vom Lösungsmittel bei polaren Reaktionen beobachtete auch Cox.⁽⁴²⁾ Bei der Reaktion von Anilin mit Brommethyl-phenyl-keton fand er folgende Aktivierungsentropien, die sich in umgekehrter Weise wie die Aktivierungsenthalpien verhielten:

Lösungs- mittel	E_T (kcal/mol)	$\Delta H^\ddagger$ (kcal/mol)	$\Delta S^\ddagger$ (cal/°mol)
Benzol	34,5	8,1	- 56
CHCl ₃	39,1	10,8	- 46
Aceton	42,2	11,1	- 39
Ø-NO ₂	42,0	13,5	- 33
CH ₃ CH ₂ OH	51,9	13,9	- 28
CH ₃ OH	55,5	12,4	- 33

Ähnliche Ergebnisse fand Haberfield⁽⁴³⁾, der p-Nitrobenzylchlorid und Benzylchlorid mit Pyridin umsetzte.

Lösungs- mittel	E_T ($\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$)	$\Delta H^\ddagger$ (kcal/mol)	$\Delta S^\ddagger$ (cal/°mol)	
DMF	43,8	17,3	- 4,45	p-Nitrobenzylchlorid
CH ₃ OH	55,5	24,1	-25,6	
DMF	43,8	13,8	-37,7	Benzylchlorid
CH ₃ OH	55,5	18,8	-20,1	

Einen Effekt in genau entgegengesetzter Richtung, also Erniedrigung der Aktivierungsenthalpie und der Aktivierungsentropie mit zunehmender Lösungsmittelpolarität fand D.J.Cram bei folgender Reaktion: ⁽⁴⁴⁾



Lösungs- mittel	E_T ($\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$)	$\Delta H^\ddagger$ ($\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$)	$\Delta S^\ddagger$ ($\frac{\text{cal}}{\text{grd mol}}$)
Benzol	34,5	30,4	- 7,6
DMF	43,8	27,7	- 11,0
CH ₃ OH	55,5	25,5	- 14,0

Eine Untersuchung von Steiner ⁽⁴⁴⁾ über TCNE - Additionen an Vinyläther gibt ebenfalls den allgemeinen Trend der Erniedrigung von $\Delta H^\ddagger$ und $\Delta S^\ddagger$ mit zunehmender Lösungsmittelpolarität wieder, nur ist hier der Effekt längst nicht so eindeutig.

Diese Beispiele demonstrieren, daß Lösungsmittelleffekte auf polare Reaktionen noch nicht völlig geklärt sind. Dennoch sollte es sich bei der von mir untersuchten sigmatropen Verschiebung wahrscheinlich um eine Reaktion mit deutlich polarem Uebergangszustand handeln.

II b 8 Diskussion des ermittelten Substituenteneffekts

Allgemein kann man folgende Substituentenabhängigkeit der sigmatropen Esterverschiebung am 1-R-2,3,4,5-Tetramethoxycarbonyl-cyclopentadien-gerüst definieren:

Substituenten mit Donoreigenschaften beschleunigen sehr stark, wie die Umlagerung bei R = Amin zeigt. R = Methoxyl- beschleunigt auch noch stark, aber mehr in dem Maße von konjugationsfähigen Substituenten, wie R = CN und Phenyl-. Bei den Alkylgruppen wird wohl Isopropyl- wegen der sterischen Behinderung gegenüber Methyl- beschleunigend wirken, Aethyl-dagegen wirkt verlangsamernd. Hierbei findet sich eine recht gute Uebereinstimmung zu der von Marx⁽²⁰⁾ beobachteten Esterverschiebung am Cyclohexadienyl-kation:

Diese Arbeit:	CH ₃ CH ₂ :	0,57	CH ₃ :	1,0	∅ :	1,9-2,2
Marx	:	0,45		1,0		1,35

Substituenten aus der zweiten Reihe des Periodensystems wie Cl- und S-R' verlangsamen gegenüber Alkylsubstituenten.

Ein Vergleich des in dieser Arbeit ermittelten Substituenteneffekts mit den von Kloosterziel und anderen Autoren ermittelten Substituenteneffekten auf die 1,5-Wasserstoffverschiebung am Cycloheptatrien (7-13) ergab folgendes:

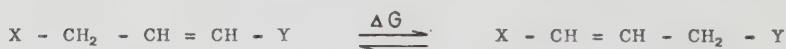
Gegenüberstellung der Substituenteneffekte am

R	<u>Cyclopentadien</u> $k_{rel}(100^{\circ}C)$	<u>Cycloheptatrien</u> k_{rel}
$N(CH_3)_2$	435	78
CN	20	7
OCH_3	18	11
$\emptyset$	2	11
CH_3	1	1
SCH_3	0,3	4,5
H	-	0,1

Man findet bei dieser Gegenüberstellung nur Gemeinsamkeiten in der allgemeinen Tendenz, daß z.B. $R = N(CH_3)_2$ neben OCH_3 am stärksten beschleunigend wirkt. Schon die unterschiedlichen Effekte von $R = \emptyset$ und CN, besonders aber die starke Diskrepanz bei $R = SCH_3$ zeigen, daß eine Substituentenabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit nicht generell unabhängig von wanderndem Rest und Substrat ist. Dies sollte jedoch nach den Beobachtungen von Luzikov⁽⁴⁵⁾ der Fall sein. Der Autor beobachtete Silyl-, Germyl- und Stannyl- Wanderungen sowohl am Cyclopentadien als auch am Inden und fand, daß sich die freien Aktivierungsenthalpien ($\Delta G^{\ddagger}$) stets um denselben konstanten Faktor änderten, wenn er vom Cyclopentadien zum Inden überging. Allerdings muß einschränkend gesagt wer-

den, daß im Falle der Wasserstoffverschiebung am Cycloheptatrien möglicherweise Konformationswechselwirkungen überlagert sind, die zu anderen Gleichgewichten und damit zu anderen Reaktionsgeschwindigkeiten führen können.⁽⁴⁶⁾

Es wurde untersucht, ob der Substituenteneffekt auf die sigmatrope Verschiebung mit anderen Substituentenabhängigen Parametern korreliert. Hine⁽⁴⁷⁾ definierte die Substituenteneffekte auf das folgende Gleichgewicht als Doppelbindungsparameter D_x .



Gegenüberstellung der D_x - Werte mit den Differenzen der freien Aktivierungsenthalpie $\Delta(\Delta G^*)$ bei 100° C der Esterverschiebung am Cyclopentadien: (Die D_x - Werte wurden für diesen Vergleich auf $R = CH_3$ normiert.)

R	D_x (kcal/mol)*	$\Delta(\Delta G^*)$ (kcal/mol)
OCH ₃	+ 1,99	+ 2,13
Ø	+ 1,72	+ 0,57
CH ₃	+ 0,0	+ 0,0
SCH ₃	- 0,01	- 0,9
CH(CH ₃) ₂	- 0,65	- 0,08
CN	- 0,88	+ 2,23
CH ₂ -CO ₂ CH ₃	- 1,06	+ 0,48
Cl	- 1,38	- 1,02

Ebensowenig korrelieren die Substituenteneffekte der sigmatropen Esterverschiebung mit den σ -Konstanten nach Hammett.⁽⁴⁸⁾ Nach der Hammett - Gleichung

$$\log k - \log k_0 = \sigma$$

wurden die σ -Werte von R = H auf R = CH₃ umgerechnet, um sie mit den Werten von $\Delta \log k_{\text{rel}}$ der Esterverschiebung zu vergleichen.

R	σ (para)	$\Delta \log k_{\text{rel}}(100^\circ\text{C})$
N(CH ₃) ₂	- 0,430	+ 2,625
CN	+ 0,800	+ 1,30
OCH ₃	- 0,09	+ 1,24
CH(CH ₃) ₂	- 0,03	- 0,06
CH ₃	+ 0,0	+ 0,0
Cl	+ 0,400	- 0,64
CO ₂ CH ₃	+ 0,700	- 1,01 (mit ϕ in ?-Stellung)

II c Bestimmung des relativen Energieinhalts des umlagernden Donor- Akzeptor - Systems

Zum Verständnis der von mir beobachteten Substituenteneffekte ist es nötig, sich die theoretischen Überlegungen von Epiotis⁽¹⁶⁾ ins Gedächtnis zurückzurufen.

Epiotis stellte für seine Konfigurationswechselwirkungsdiagramme (s. Abschnitt I c) einen Basissatz von Konfigurationen auf, die sich ganz allgemein aus den Energien der HOMO's und LUMO's von Donor und Akzeptor herleiteten.

Für eine polare sigmatrope Verschiebung ergab sich die Konfigurationswellenfunktion ($D^+ A^-$) als energetisch am günstigsten. Ihre zugehörige Energie ließ sich aus experimentellen Daten bestimmen.

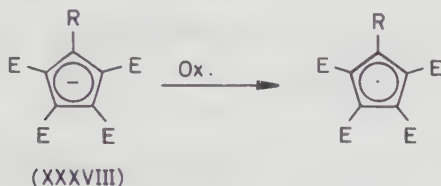
$$E(D^+A^-) = I_D - A_A - C = -\epsilon_n + \epsilon_{m+1}$$

Dabei stellen I_D das Ionisierungspotential des Donors, A_A die Elektronenaffinität des Akzeptors und C einen konstanten Faktor dar. ϵ_n ist die Energie des HOMO's des Donors, ϵ_{m+1} ist die Energie des LUMO's des Akzeptors.

Da die Elektronenaffinität des Akzeptors konstant gehalten wurde, weil nur eine Esterwanderung untersucht wurde, ist im Endeffekt für den absoluten Energieinhalt meines Systems ausschließlich das Ionisierungspotential

des Donors ausschlaggebend.

Der Donor in meinem System ist das 1-R-2,3,4,5-Tetramethoxycarbonyl-cyclopentadienyl-Radikal.



Ein Maß für die Lage des HOMO's dieses Radikals ist sowohl sein Ionisierungspotential als auch sein Normalpotential. Beide Potentiale sind über eine freie Solvationsenergie ΔG_{solv} miteinander verknüpft.

$$\text{IP} = E_0 + \Delta G_{\text{solv}} + \phi \quad (49)$$

(ϕ ist eine Apparatekonstante)

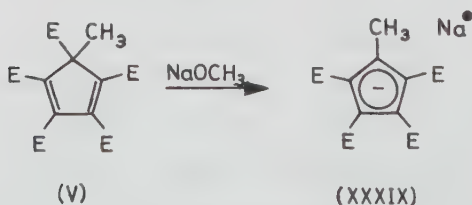
Die Darstellung solcher Radikale erfolgt am günstigsten durch Oxidation der zugehörigen Anionen. Dabei sollte im ersten Oxidationsschritt das Radikal resultieren, im zweiten Schritt das Kation. Die Normalpotentiale beider ließen sich polarographisch bestimmen. Bei diesen 1-R-Tetramethoxycarbonyl-cyclopentadienyl-anionen (XXXVIII) handelt es sich um 6- π -Elektronensysteme, wobei die zwei Elektronen aus dem obersten besetzten Orbital oxidiert werden. Da dieses Orbital stark delokalisiert ist, ver-

halten sich die beiden Elektronen nahezu unabhängig.
Daher sollte keine große Differenz der beiden Oxidationspotentiale zu erwarten sein.

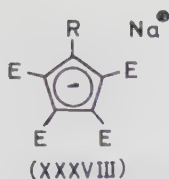
II c 1 Darstellung der 1-R-2,3,4,5-Tetramethoxycarbonyl-cyclopentadienyl-anionen

Zur Darstellung von 1-R-2,3,4,5-Tetramethoxycarbonyl-cyclopentadienyl-anionen (XXXVIII) bietet sich ein Verfahren von Cookson an.⁽³⁵⁾

Danach ist es durch Umsetzung von 1,2,3,4,5-Pentamethoxycarbonyl -5- methyl -cyclopentadien (V) mit Natriummetholat in siedendem Methanol möglich, eine Estergruppe in 5-Stellung zu decarboxylieren. Dabei resultiert das zugehörige 1,2,3,4-Tetramethoxycarbonyl-5-methyl-cyclopentadienyl-Natriumsalz (XXXIX).



Es wurde daher versucht, die bereits beschriebenen 5-R-1,2,3,4,5-Pentamethoxycarbonyl-cyclopentadiene (I) zu decarboxylieren und die entsprechenden Anionen zu erhalten.



R = NH₂ , NH-CH₃ , N(CH₃)₂ , NH-ϕ , OCH₃ , H , CH₃ ,
CH₂CH₃ , CH(CH₃)₂ , CH₂CO₂CH₃ , ϕ , CN , Cl , Br , NO₂ .

Die Darstellung erwies sich als komplizierter als die von Cookson beschriebene Umsetzung vermuten ließ.

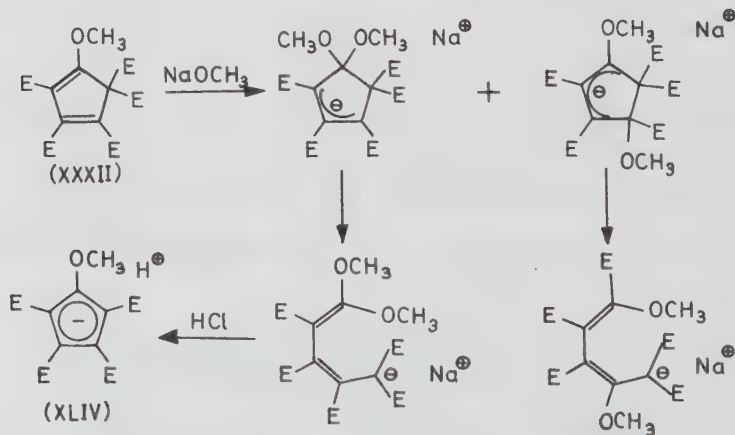
Die Bildung der Anionen aus 5-R-1,2,3,4,5-Pentamethoxycarbonyl-cyclopentadienen (I) ließ sich größtenteils durch Einwirkung von Natriummethylat in Methanol oder Tetrahydrofuran erreichen. Der Einsatz der entsprechenden 1-R-2,3,4,5,5-Pentamethoxycarbonyl-cyclopentadiene (II) , so vorhanden, erwies sich als vorteilhafter, da sie bei der Esterspaltung meist bessere Ausbeuten lieferten.

Alkyl-oder Aryl-Substituenten gestatteten glatte Decarboxylierungen in guten bis mittleren Ausbeuten.

R	=	CH ₃ (XXXIX)	CH ₂ -CH ₃ (XL)	CH(CH ₃) ₂ (XLI)
Ausb.=		90 %	38 %	17 % (Ausbeuteminderung durch Zersetzung)
R	=	CH ₂ -CO ₂ CH ₃ (XLII)	ϕ (XLIII)	
Ausb.=		85 %	60 %	

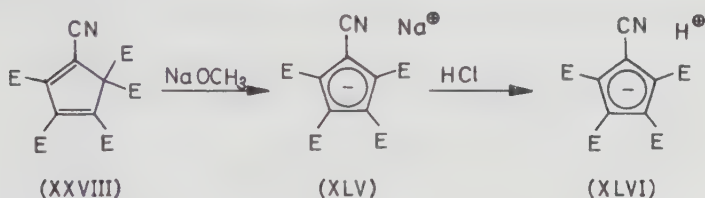
Die Decarboxylierung von (I) oder (II) mit R = Cyanid oder Heteroatomen als Substituent verlief jedoch kom-

plizierter. So entstand bei der Umsetzung mit Natriummetholat primär ein Addukt, das im Falle des 1-Methoxy-2,3,4,5,5-pentamethoxycarbonyl-cyclopentadiens (XXXII) isoliert werden konnte. Das Addukt konnte nicht eindeutig identifiziert werden. Die Analysendaten ließen sich sowohl mit der unten gezeigten cyclischen als auch mit einer offenkettigen Form in Einklang bringen, das NMR-spektrum zeigte in D_2O sieben Methoxylsignale, die sich nicht exakt zuordnen ließen. Demnach könnten möglicherweise folgende Reaktionen eingetreten sein:

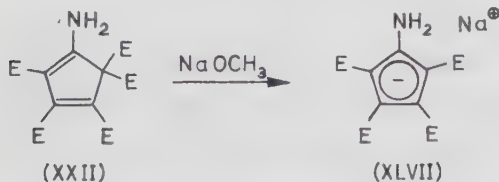


Eine Behandlung dieses primären Addukts mit siedendem Wasser führte nur teilweise zur Decarboxylierung. Löste man das Addukt in wenig Wasser und säuerte vorsichtig mit konz. Salzsäure an, so resultierte in 50% Ausbeute 1-Methoxy-2,3,4,5-tetramethoxycarbonyl-cyclopentadien (XLIV).

Aus 1-Cyano-2,3,4,5,5-pentamethoxycarbonyl-cyclopentadien (XXVIII) ließ sich in 50 % iger Ausbeute in Tetrahydrofuran 1-Cyano-2,3,4,5-tetramethoxycarbonyl-cyclopentadienyl-Natriumsalz (XLV) darstellen. Durch Umsetzung mit halbkonzentrierter Salzsäure wurde daraus 1-Cyano-2,3,4,5-tetramethoxycarbonyl-cyclopentadien (XLVI) erhalten.

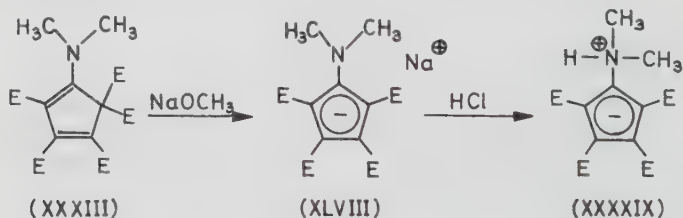


Die Umsetzung von 1-Amino-2,3,4,5,5-pentamethoxycarbonyl-cyclopentadien (XXII) mit Natriummethylat führte in 60 % iger Ausbeute zu 1-Amino-2,3,4,5-tetramethoxycarbonyl-cyclopentadienyl-Natriumsalz (XLVII) .



In 70 % iger Ausbeute gelangte man vom 1-Dimethylamino-2,3,4,5,5-pentamethoxycarbonyl-cyclopentadien (XXXIII) durch Einwirkung von Natriummethylat in Tetrahydrofuran zum 1-Dimethylamino-2,3,4,5-tetramethoxycarbonyl-cyclo-

pentadienyl-Natriumsalz (XLVIII), das sich ebenfalls mit konz. Mineralsäuren in 1-Dimethylamino-2,3,4,5-tetramethoxycarbonyl-cyclopentadien (XXXXIX) überführen ließ. Wie das NMR-Spektrum dieser Verbindung in CDCl_3 zeigte, lag (XXXXIX) als Zwitterion vor. Die Methylprotonen am Stickstoff waren zu einem Dublett aufgespalten. Dies setzt in Einklang mit dem 1-Trimethylammonium-cyclopentadienyl-anion, das ebenfalls als Zwitterion und als stabile Verbindung mit hohem Dipolmoment beschrieben wird. (50)

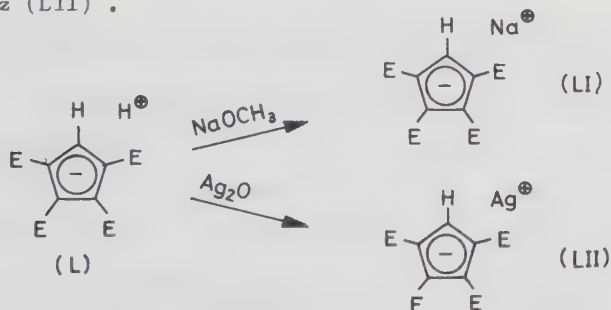


Eine analoge Umsetzung von 2,3,4,5,5-Pentamethoxycarbonyl-1-phenylamino-cyclopentadien (XXXIV) führte nicht zu dem gewünschten 1,2,3,4-Tetramethoxycarbonyl-5-phenylamino-cyclopentadien. Analyse und NMR-Spektrum des erhaltenen Produkts ließen sich nicht mit dieser Verbindung in Einklang bringen.

Eine Umsetzung von 1,2,3,4,5-Pentamethoxycarbonyl-5-nitro-cyclopentadien (X) führte wie bereits erwähnt zu 5-Methoxy-1,2,3,4,5-pentamethoxycarbonyl-cyclopentadien (XVIII). Dies reagierte ebenfalls mit Natriummethylat, so daß keinerlei 2,3,4,5-Tetramethoxycarbonyl-1-nitro-cyclopentadienyl-Natriumsalz isoliert werden konnte.

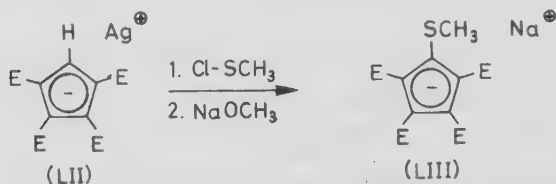
Erfolglos blieben auch Versuche zur Umsetzung von 5-Chlor-1,2,3,4,5-pentamethoxycarbonyl-cyclopentadien (VIII) und 5-Brom-1,2,3,4,5-pentamethoxycarbonyl-cyclopentadien (IX) mit Natriummethylat. Bei der Umsetzung von 5-Methylmercapto-1,2,3,4,5-pentamethoxycarbonyl-cyclopentadien (XV) mit Natriummethylat erhielt man ausschließlich das Natriumsalz von Pentamethoxycarbonyl-cyclopentadien (IV) .

G. Seitz⁽⁵¹⁾ stellte 1,2,3,4-Tetramethoxycarbonyl-cyclopentadien (L) dar. Aus diesem konnte mit Natriummethylat in Methanol quantitativ das 1,2,3,4-Tetramethoxycarbonyl-cyclopentadienyl-Natriumsalz (LI) erhalten werden. Die Umsetzung mit Silberoxid führte quantitativ zu Tetramethoxycarbonyl-cyclopentadienyl-Silbersalz (LII) .



(LII) ließ sich mit stöchiometrischen Mengen Methylsulfenylchlorid und anschließender Behandlung mit stöchiometrischen Mengen Natriummethylat zu 1-Methylmercapto-

2,3,4,5-tetramethoxycarbonyl-cyclopentadienyl-Natrium-salz (LIII) umsetzen. Leider konnte diese Verbindung nicht analysenrein erhalten werden.



Eine Umsetzung von Tetramethoxycarbonyl-cyclopentadienyl-Natriumsalz (LI) mit stöchiometrischen Mengen Chlor in Acetonitril lieferte nur (L) zurück.

II c 2 Polarographische Untersuchungen

Die im vorigen dargestellten Anionen sollten näher untersucht werden. Es wurde vermutet, daß die Substituenten in 1-Stellung am 1-R-2,3,4,5-Tetramethoxycarbonyl-cyclopentadienyl-anion (XXXVIII) Einfluß auf das π -Elektronensystem nehmen, und zwar sollte sich die Elektrodendichte je nach Donor- oder Akzeptornatur der Substituenten erhöhen bzw. erniedrigen. Das ließe sich direkt an der Oxidierbarkeit der Anionen ablesen.

Zu diesem Zweck wurden die Normalpotentiale für die Oxidation der 1-R-2,3,4,5-Tetramethoxycarbonyl-cyclopentadienyl-anionen (XXXVIII) durch Polarographie über die Halbstufenpotentiale bestimmt.

II c 2 α Meßverfahren

Bei reversiblen Reaktionen ergeben sich Strom-Spannungs-Kurven folgender Gestalt, wobei die Höhe der Stromsteigerung konzentrationsabhängig ist.

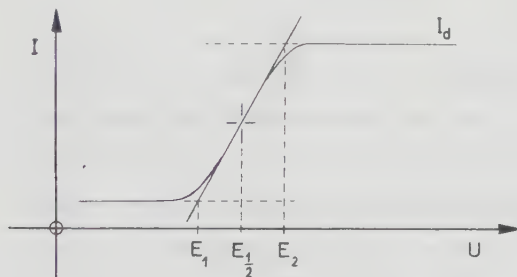


Abb. 4 Polarographische Strom-Spannungs-Kurve

Für das Normalpotential gilt die Peter'sche Gleichung:⁽⁵²⁾

$$E = E_0 + \frac{R T}{n F} \ln \frac{[Ox]}{[Red]} = E_0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{[Ox]}{[Red]} \quad (\text{bei } 25^\circ)$$

Nach Ilkovič gilt:

$$\frac{[Ox]}{[Red]} = \frac{I}{I_d - I}, \quad \text{wobei } I \text{ die Stromstärke in Abhän-}$$

gigkeit vom Potential und I_d der Diffusionsstrom ist,

$$E = E_0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{I}{I_d - I}$$

Aus der Steigung der Kurve kann man die Wertigkeit des Redoxvorganges ablesen. Dafür gelten folgende Zahlenwerte, die man durch Differenzieren der obigen Gleichung nach dI erhalten kann.

$$E = 102,8 \text{ mV} \quad n = 1$$

$$E = 51,4 \text{ mV} \quad n = 2$$

Zur Ermittlung der Halbstufenpotentiale bestimmt man den Wendepunkt der Strom-Spannungs-Kurve. Dazu geht man folgendermaßen vor: Man zieht die Tangenten an die Kurve und projiziert die Schnittpunkte auf die Ordinate. Hierbei ermittelt man E_1 und E_2 , deren Abstand ΔE beträgt. Der Wendepunkt und somit das Halbstufenpotential liegt bei $\Delta E/2$.

Bei reversiblen Redoxreaktionen ist die Kurve symmetrisch, bei irreversiblen Reaktionen fällt der Wendepunkt der Strom-Spannungs-kurve nicht mit $E/2$ zusammen.

Das gegen die $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{aq.ges.}}$ -Elektrode gemessene Halbstufenpotential ($E_0' = + 203 \text{ mV}$) muß in das Normalpotential (bezogen auf Wasserstoff-Normalelektrode) umgerechnet werden. Als Korrektur kommt außerdem noch der Spannungsabfall in der Meßanordnung hinzu. Diesen kann man ermitteln, indem man den inneren Widerstand W der Meßanordnung mißt und ihn mit der gemessenen Stromstärke I_d multipliziert, die sich aus der Kurvenhöhe und der Empfindlichkeit des Meßgeräts errechnen läßt.

$$E_0 = E_{\text{gemessen}} + 203 \text{ mV} - \frac{I_d}{2} W$$

II c 3 α Ermittelte Normalpotentiale bei pH 7

Die im vorigen Abschnitt beschriebenen 1-R-2,3,4,5-Tetramethoxycarbonyl-cyclopentadienyl-Anionen (XXXVIII) wurden der polarographischen Analyse unterworfen. Dazu wurden mehrere Elektroden getestet.

Eine Quecksilbertropfelektrode nach Heyrovský erwies sich nur im neutralen oder schwach alkalischen pH - Bereich (bis maximal pH 8,5) zur Messung der Oxidationspotentiale geeignet. Diese Elektrode weist den Vorteil einer sich ständig erneuernden Oberfläche auf. Dies ist für reproduzierbare Potentialmessungen von (XXXVIII) wichtig, da das Oxidationsprodukt von (XXXVIII) anscheinend in Wasser relativ schwer löslich ist.

Die Messungen wurden mit einer Quecksilbertropfelektrode bei pH 7 vorgenommen. Als Leitsalz benutzte ich Natrium-tetrafluoroborat in 0,1 n wässriger Lösung. Das Potential des Fluoroborat - Anions liegt mit + 2,94 V⁽⁵³⁾ weit außerhalb des Oxidationsbereiches der zu untersuchenden Verbindungen vom Typ (XXXVIII) . Als Gegenelektrode erwies sich eine $\text{Ag/AgCl/KCl}_{\text{aq.ges.}}$ -Elektrode als vorteilhaft. Je 20 ml der Leitsalzlösung wurden mit je 5 ml einer 10^{-3} n Lösung vom (XXXVIII) in Wasser versetzt und vermessen. Die Apparatur wies einen Innenwiderstand von $6,0 \cdot 10^3$ Ohm auf.

Tabelle der gemessenen und korrigierten Halbstufenpotentiale bei pH 7

R	Konzentration (mol/l)	Empfindlichkeit (A)	Kurvenhöhe (cm)	E_{gem} (mV)	$\frac{I_d W}{2}$ (mV)	$E_0 \pm 2,5 \text{ mV}$ (mV)
$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	$1,47 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-8}$	7,5	298	0,3	501
CN	$1,91 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-7}$	10,8	304	0,8	506
OCH_3	$6,73 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-7}$	7,5	306	0,6	508,5
$\emptyset$	$1,90 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-7}$	4,1	311	0,3	514
$\text{CH}_2\text{-E}$	$2,56 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-8}$	3,8	312	0,1	515
$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$1,04 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-8}$	4,7	314	0,2	517
CH_3	$1,38 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-7}$	3,5	314	0,3	517
CH_2CH_3	$2,10 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-8}$	4,9	315	0,2	518
SCH_3	$1,97 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-7}$	3,9	320	0,3	523
CO_2CH_3	$3,22 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-8}$	5,8	321	0,2	524
H	$8,45 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-7}$	8,6	294	0,7	496

Die Strom-Spannungs-Kurven wiesen allesamt Zweielektronen - Uebergänge auf: ($\Delta E = 47 - 54 \text{ mV}$). Dies ist nicht weiter verwunderlich, da es sich um die Oxidation eines π - Elektronensystems handelte, bei dem die beiden Elektronen aus dem obersten besetzten Orbital entfernt wurden. Bei der Oxidation zum Radikal sollte sich der Energiezustand des anderen Elektrons nicht wesentlich ändern, denn da beide Elektronen stark

delokalisiert sind, sollten sie sich nahezu unabhängig verhalten, so daß sie bei annähernd gleichem Potential oxidierbar sein dürften. Das gemessene Oxidationspotential entspricht also in etwa den Werten für beide Oxidationsschritte.

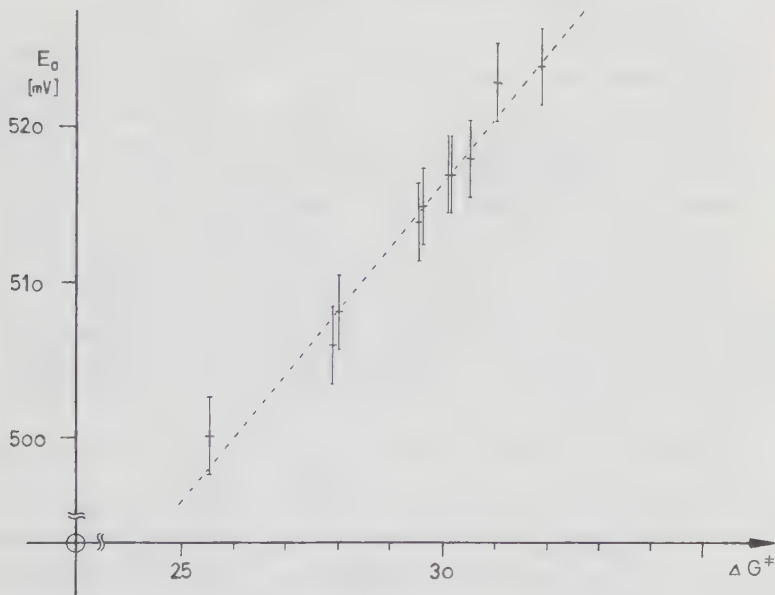


Abb 5 Korrelation von E_0 (pH 7) mit $\Delta G^\ddagger$ (s. Abschnitt II c 6)

Das Diagramm zeigt die Korrelation der Normalpotentiale E_0 der 1-R-2,3,4,5-Tetramethoxycarbonyl-cyclopentadienyl-anionen (XXXVIII) mit den Werten der freien Aktivierungsenthalpie $\Delta G^\ddagger$ der Umlagerung von (I) nach (II). Einer Änderung der freien Aktivierungsenthalpie um 4,7

kcal/mol entspricht dabei eine Änderung des Normalpotentials um 16 mV. Dies bedeutet, da $1 \text{ eV} = 2,306 \cdot 10^4 \text{ kcal/mol}$, eine Änderung von 0,37 kcal/mol.

II c 3 β Ermittelte Normalpotentiale bei pH 14

In wässriger Lösung reagierten 1-Dimethylamino-2,3,4,5-tetramethoxycarbonyl-cyclopentadienyl-Natriumsalz (XLVIII) und das Natriumsalz von 1-Methoxy-2,3,4,5-tetramethoxycarbonyl-cyclopentadien (XLIV) alkalisch. Dies ließ vermuten, daß bei pH 7 unter Umständen alle 1-R-2,3,4,5-Tetramethoxycarbonyl-cyclopentadienyl-anionen (XXXVIII) mit Wasser zu einem Gleichgewicht reagieren können, wobei die Größe der Gleichgewichtskonstanten K unbekannt ist.



So könnten die Anionen vom Typ (XXXVIII) bei pH 7 wenigstens zum Teil in protonierter Form vorliegen. Zur Kontrolle wurden zwei Anionen, nämlich (XXXVIII) $\text{R} = \text{CH}_3$ (XXXIX) und $\text{R} = \text{N}(\text{CH}_3)_2$ (XLVIII) bei pH 14 in 1,0 n Na-

tronlauge polarographisch analysiert. Im stark alkalischen Bereich ist ein Vorliegen von (XXXVIII) als Anionen sicher gewährleistet.

Bei der Messung traten große Probleme mit den Meßelektroden im alkalischen Medium auf.

- a) Die Quecksilbertropfelektrode ist im stark alkalischen Bereich nicht anwendbar, da das Quecksilber selbst angegriffen wird.
- b) Eine rotierende Platinelektrode ist prinzipiell verwendbar. Leider belegten die Oxidationsprodukte von (XXXVIII) die Elektrode innerhalb kürzester Zeit. Dadurch wurde das Diffusionsgleichgewicht empfindlich gestört, die Potentialkurven erreichten einen Grenzwert und brachen danach wieder ab. Deshalb waren keine reproduzierbaren Ergebnisse zu erhalten.
- c) Dieselben Phänomene traten auch an Graphitelektroden auf. Eine rotierende Graphitelektrode war innerhalb kürzester Zeit belegt, bei der stationären Graphitpastenelektrode mit einer vergleichsweise großen Oberfläche dauerte die Belegung etwas länger. Dies reichte aus, um einigermaßen auswertbare Ergebnisse zu erhalten.

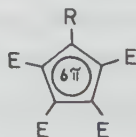
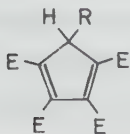
Wegen der großen Ungenauigkeit der Meßergebnisse verzichtete ich darauf, alle Anionen zu vermessen und beschränkte mich auf die Befunde bei (XLVIIJ) und (XXXIX). Sie gaben den Substituenteneffekt auf die Oxidationspotentiale der Anionen vom Typ (XXXVIII) bei pH 14 Größenordnungsmäßig befriedigend wieder.

Oxidationspotential von (XXXIX) und (XLVIII) bei pH 14

R	Konzentration (mol/l)	E_{gem} (mV)	$E_0 \pm 4\sigma$ mV (mV)
CH ₃ (XXXIX)	$1,49 \cdot 10^{-2}$	420	+ 623
N(CH ₃) ₂ (XLVIII)	$1,37 \cdot 10^{-2}$	210	+ 413

Dieses Ergebnis bedeutet mit allen Vorbehalten, die sich aus der Meßungenauigkeit ergeben und die sich in der Größe der Fehlergrenze niederschlagen, eine Potentialdifferenz von 210 mV für die beiden verschiedenen Substituenten, was einer Energiedifferenz von ca. 4,9 kcal/mol entspricht.

Ein Vergleich mit den Ergebnissen bei pH 7 bestätigt die Annahme, daß dort nicht das Potential der Anionen vom Typ (XXXVIII) sondern vermutlich das der protonierten Form vermessen wurde. In diesem Fall entspräche das π -System einem 5-5'-substituierten Butadien, für das natürlich ein viel geringerer Substituenteneffekt auf das Oxidationspotential zu erwarten wäre als auf ein π -System, das direkt substituiert ist.



II c 4 Hückel-Energien der 1-R-2,3,4,5-Tetramethoxy-
carbonyl-cyclopentadienyl-anionen (XXXVIII)

Wie bereits erwähnt, soll nach Epiotis⁽¹⁶⁾ im Uebergangszustand der sigmatropen polaren Verschiebung die energetische Lage des HOMO's die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen. Daher ist die Form und die relative Energie des HOMO's von Interesse.

Dazu wurden HMO-Berechnungen von 1-R-2,3,4,5-Tetramethoxycarbonyl-cyclopentadienyl-anionen mit $R = CH_3$ (XXXIX) und $R = N(CH_3)_2$ (XLVIII) angestellt.⁽⁵⁴⁾

Dabei wurde wie üblich

$$\alpha_i = \alpha_0 + h_i \beta_0 \quad \text{und}$$

$$\beta_i = k_i \beta_0$$

gesetzt. Alle Bindungsintegrale im Cyclopentadienyl-anion wurden gleich β_0 gesetzt. Um die Methylgruppe zu berücksichtigen, wurde das Coulombintegral des benachbarten Kohlenstoffatoms mit

$$\alpha = \alpha_0 - 0,2 \beta_0$$

vorgegeben. Für die Dimethylamino-gruppe gab man

$$h_N = 1,5 \quad ; \quad h' = 0,1 \quad \text{und} \quad k_{C-N} = 0,8$$

ein. Die Estergruppen wurden als $CH_2^{\oplus}$ - Gruppen berücksichtigt.

Die Hückel-Koeffizienten für die fünf Ringpositionen der 1-R-2,3,4,5-Tetramethoxycarbonyl-cyclopentadienylanionen wiesen folgende Vorzeichen auf und gaben damit die Form von HOMO und LUMO folgendermaßen an;

CH₃ :

(XXXIX)

HOMO



LUMO



N(CH₃)₂ :

(XLVIII)

HOMO



LUMO



Die Hückel-Energien von HOMO und LUMO von (XXXIX) und (XLVIII) errechneten sich zu:

$$1\text{-CH}_3 \quad E_{\text{HOMO}} = 1,119$$

$$E_{\text{LUMO}} = 0,477$$

$$1\text{-N(CH}_3)_2 \quad E_{\text{HOMO}} = 0,985$$

$$E_{\text{LUMO}} = 0,477$$

Die Substituenten-bedingte Differenz der Hückel-Energien beträgt für das HOMO $\Delta E = 0,134$ für das LUMO $\Delta E = 0,0$. Dies ist verständlich, wenn man berücksichtigt, daß das LUMO eine Knotenebene am Substituenten besitzt.

II c 5 UV-Spektren der 1-R-2,3,4,5-Tetramethoxycarbo-
nyl-cyclopentadienyl-anionen

Die Ultraviolettabsorption stellt ein Maß für die energetische Lage des niedrigsten unbesetzten Orbitals (LUMO) relativ zum höchsten besetzten Orbital (HOMO) dar. Dabei kann man aus den UV-Spektren keine Aussagen über die absolute Lage des LUMO's machen, doch läßt sich in einer Serie ähnlicher Verbindungen die relative Lage des LUMO's abschätzen.

Auch hier sollte ein Vergleich der Substituentenbedingten Absorptionsänderung mit den aus den kinetischen Untersuchungen ermittelten Aktivierungsparametern angestellt werden. Dazu benutzte man das längstwellige Absorptionsmaximum.

Tabelle der längstwelligen Absorptionsmaxima von (XXXVIII)

R	λ (nm)	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	log ϵ	$\Delta G^\ddagger$ (s. Abschnitt ($\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$) II c 6)
N(CH ₃) ₂	291,2	34340	4,140	25,59
CN (55)	300,2	33310	4,140	27,86
OCH ₃	300,0	33330	4,081	27,96
ϕ	302,2	33090	4,176	29,52
CH ₂ -CO ₂ CH ₃	302,2	33090	4,183	29,61
CH(CH ₃) ₂	305,5	32730	4,033	30,17
CH ₃	305,9	32690	4,187	30,09
CH ₂ CH ₃	305,6	32720	4,152	30,51
SCH ₃	296,3	33750	4,092	30,99
CO ₂ CH ₃	295,4	33850	4,197	31,80
H (55)	301,8	33120	4,160	-

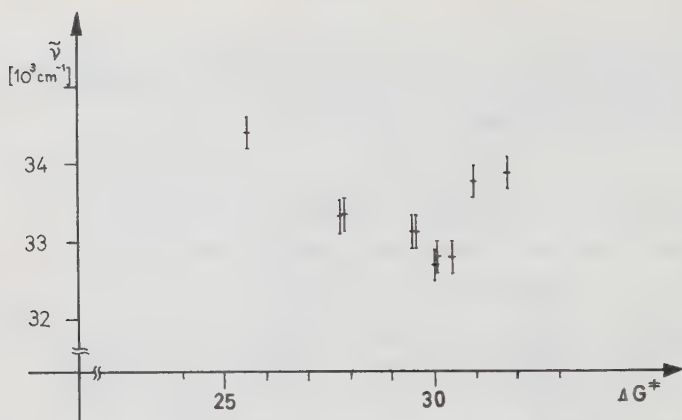


Abb 6 Korrelation von $\tilde{\nu}_{\max}$ mit $\Delta G^\ddagger$ (100°C)

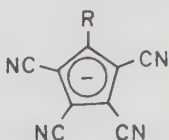
Das Diagramm zeigt die Korrelation der längstwelligsten Absorptionsmaxima in $\tilde{\nu}$ der 1-R-2,3,4,5-Tetramethoxycarbonyl-cyclopentadienyl-anionen (XXXVIII) mit den Werten der freien Aktivierungsenthalpie $\Delta G^\ddagger$ der Umlagerung von 5-R-1,2,3,4,5-Pentamethoxycarbonyl-cyclopentadien (I) bei 100° C.

Eine Differenz der freien Aktivierungsenthalpie $\Delta G^\ddagger$ von ca. 4,7 kcal/mol entspricht einer Änderung der UV-Absorption von ca. 5 kcal/mol.

Die starke Abweichung von {XXXVIII} mit $R = \text{SCH}_3$ läßt sich dadurch erklären, daß es sich unter Umständen bei 296,3 nm nicht um das längstwellige Absorptionsmaximum handelt. Vielmehr ist eine Schulter vorgelagert, deren genaues Maximum nicht genau zu ermitteln war. Außerdem ist eine Verfälschung des Maximums zu erwarten, da die Verbindung nicht analysenrein isoliert werden konnte.

Allerdings berichtet Seitz⁽⁵⁵⁾, daß das Dimethylsulfonium-2,3,4,5-tetramethoxycarbonyl-cyclopentadien ebenso wie 1-Methylmercapto-2,3,4,5-tetramethoxycarbonyl-cyclopentadienyl-Natriumsalz (LIII) ein längstwelliges Absorptionsmaximum bei 295 nm ($\log \epsilon = 4,07$) besitzt. Es ist ungeklärt, ob die Bildung eines Zwitterions die Lage des Maximums stark beeinflußt. Unter Umständen liegt auch (LIII) in Methanol, durch Protonierung vom Lösungsmittel, als Zwitterion vor. Analoge Zwitterionen wurden auch bei Dimethylamino-2,3,4,5-tetramethoxycarbonyl-cyclopentadien (XXXXIX) im NMR-Spektrum beobachtet. (vergl. Abschnitt II c 1)

Webster⁽⁵⁶⁾ berichtet über eine ganze Anzahl von UV-Spektren von 1-R-2,3,4,5-Tetracyano-cyclopentadienylanionen in Acetonitril, deren längstwellige Absorptionsmaxima jedoch leider nur wenig Uebereinstimmung mit den von mir ermittelten Daten aufweisen.



R = p-C₆H₄-OH (264), CN (291), COOH (295), H (298), J (300), N₃ (300), CH₂-OH (300), CH₃-C=O (315), -CH=CH₂ (330), SH (340), NO₂ (349)

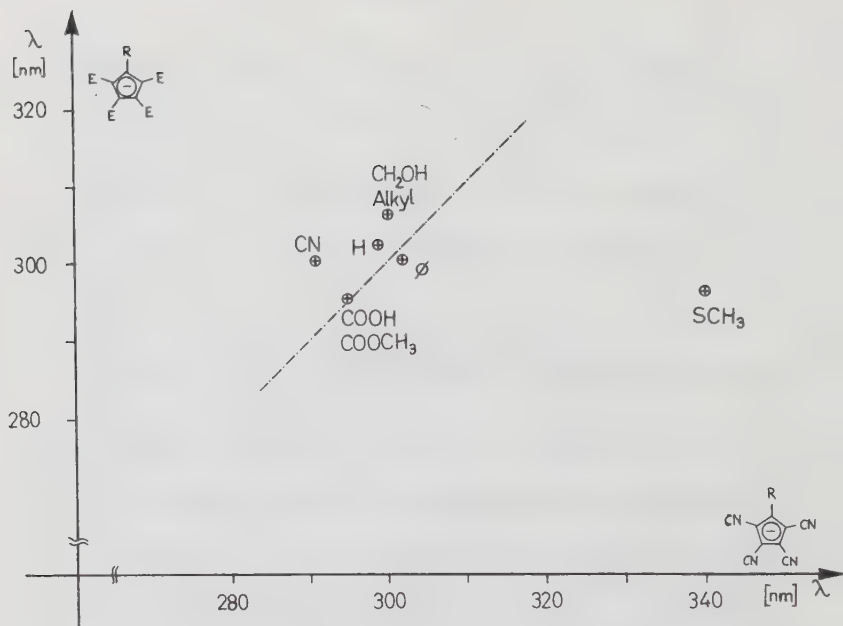


Abb 7 Korrelation der längstwelligen Absorptionsmaxima von 1-R-2,3,4,5-Tetramethoxycarbonyl-cyclopentadienyl-anionen (XXXVIII) und 1-R-2,3,4,5-Tetracyano-cyclopentadienyl-anionen.

II c 6 Diskussion

Die nach den HMO-Berechnungen ermittelte Gestalt und relative energetische Lage der HOMO's und LUMO's bestätigt die Vermutung, daß die bei pH 14 ermittelten Potentiale diejenigen sind, die effektiv für die 1-R-2,3,4,5-Tetramethoxycarbonyl-cyclopentadienyl-anionen (XXXVIII) in Frage kommen. Der Energieunterschied, den man nach Streitwieser ⁽⁵⁴⁾ umrechnen kann (Die Differenz der Hückel-Energien von 0,134 entspricht mit $\beta_0 = 2,05$ eV 6,3 kcal/mol) entspricht größenordnungsmäßig der gemessenen Potentialdifferenz von 210 mV = 4,9 kcal/mol .

Die ermittelten Daten aus Polarographie und UV-Spektroskopie sollen nun mit den Substituenteneffekten der sigmatropen Esterverschiebung verglichen werden. Dazu wurden die kinetischen Daten auf eine einheitliche Temperatur bezogen, nämlich 100° C = 373,15° K. Die freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G^\ddagger$ ist eine direkte Funktion von $\log k_{rel}$ nach:

$$\Delta G^\ddagger = - RT \ln \frac{k_r h}{k - T}$$

$$\Delta G^\ddagger = 4,676 T (10,319 + \log T - \log k_r)$$

In Abschnitt II c 5 wurde bereits eine Korrelation der längstwelligsten Absorptionsmaxima λ_{max} mit $\Delta G^\ddagger$ dargestellt. Es entsprach eine Änderung von $\Delta G^\ddagger$ um 4,7 kcal/mol einer Änderung der UV-Absorption um ca. 5,0 kcal/mol.

Tabelle der k_{rel} -Werte, der $\Delta G^\ddagger$ -Werte bei 100°C, der E_0 -Werte bei pH 7 und pH 14 und λ_{max}

R	k_{rel} (sec^{-1})	$\Delta G^\ddagger$ ($\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$)	E_0 (mV)	E_0 (mV)	λ_{max} (cm^{-1})
$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	$8,05 \cdot 10^{-3}$	25,59	501	413	34340
$\text{NH}-\phi$	$3,72 \cdot 10^{-3}$	26,16	-	-	-
CN	$3,73 \cdot 10^{-4}$	27,86	506	-	33310
OCH_3	$3,29 \cdot 10^{-4}$	27,96	508,5	-	33330
ϕ	$4,02 \cdot 10^{-5}$	29,52	514	-	33090
$\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{CH}_3$	$3,53 \cdot 10^{-5}$	29,61	515	-	33090
$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$1,67 \cdot 10^{-5}$	30,17	517	-	32730
CH_3	$1,85 \cdot 10^{-5}$	30,09	517	623	32690
CH_2CH_3	$1,05 \cdot 10^{-5}$	30,51	518	-	32720
Cl	$4,70 \cdot 10^{-6}$	31,11	-	-	-
SCH_3	$5,51 \cdot 10^{-6}$	30,99	523	-	33750
$\text{CO}_2\text{CH}_3(\phi)$	$1,86 \cdot 10^{-6}$	31,80	524	-	33850

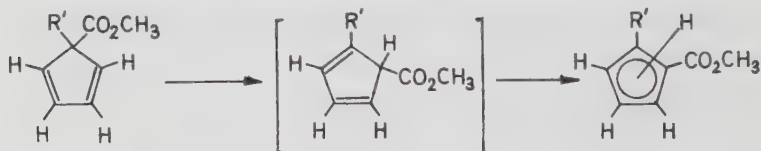
Die verblüffend gute Uebereinstimmung von ΔE von 4,9 kcal/mol aus den Oxidationspotentialen 5,0 kcal/mol aus den längstwelligen Absorptionsmaxima und 4,7 kcal/mol aus den freien Aktivierungsenthalpien der Umlagerung in Abhängigkeit vom Substituenten R ist ein überzeugender Beweis für die Richtigkeit der Annahme, daß die Reaktionsgeschwindigkeit eine Funktion der relativen Lage

des HOMO's des 1-R-2,3,4,5-Tetramethoxycarbonyl-cyclopentadienyl-Radikals ist.

Es ist bemerkenswert, daß auch die UV-Absorption hier korreliert. Dies ist jedoch einsichtig, wenn man sich die nach den HMO-Berechnungen ermittelte Form des LUMO's vor Augen führt. Es weist nämlich eine Knotenebene am Substituenten auf, das bedeutet, der Substituent kann dadurch im LUMO seine elektronenspendende oder elektronenziehende Wirkung nicht mitteilen. Nun gibt aber die UV-Absorption die Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO wieder. Dadurch kommt für die relativen Energieunterschiede allein die Energiedifferenz zum Tragen, die der Substituenteneffekt im HOMO hervorruft. Dies wurde durch die experimentellen Befunde auch bestätigt.

II d Umlagerung von 5-Methoxycarbonyl-5-methyl- cyclopentadienen

Im Rahmen einer Untersuchung über Substituenteneffekte bei der Esterwanderung an 5-R-1,2,3,4,5-Pentamethoxycarbonyl-cyclopentadienen (I) wäre es interessant, zu untersuchen, in wie weit sich der Einfluß der anderen Ester-Substituenten am π -System bemerkbar macht. Dazu wäre es zum Beispiel wünschenswert, zu untersuchen, ob auch ein 5-R-5-Methoxycarbonyl-cyclopentadien eine sigmatrope Esterverschiebung zeigt.



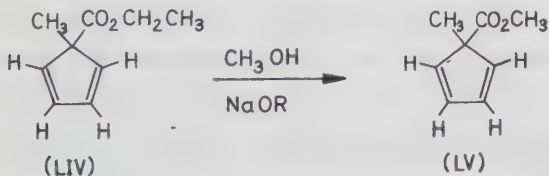
Leider ist an einem solchen System nicht zu unterscheiden, ob eine Estergruppe oder der Rest R gewandert ist, denn eine nachfolgende schnelle Wasserstoffverschiebung führt unter den Reaktionsbedingungen in beiden Fällen zu demselben thermodynamisch stabilsten Produktgemisch. Daher wurde für eine Untersuchung der vermuteten Esterverschiebung für R eine funktionelle Gruppe gewählt, von der bekannt war, daß sie nur schwer sigmatrope Verschiebungen zeigt, nämlich Methyl-. Für eine Methylwanderung am Cyclopentadien wurden Aktivierungsenergien von 40 - 45 kcal/mol gefunden. Die Aktivierungsentropien lagen bei ± 1 bis $+6$ cal/°mol. (57)

II d 1 Darstellung

Zur Darstellung von 5-Methoxycarbonyl-5-methyl-cyclopentadien (LV) bot sich das Verfahren von Müller und Herberich⁽⁵⁸⁾ an, die ausgehend von Cyclopentan-2-carbonsäureäthylester, 5-Aethoxycarbonyl-5-methyl-cyclopentadien (LIV) darstellten.

Es war beabsichtigt, eine mögliche Esterverschiebung im NMR-Spektrum zu verfolgen. Dazu ist es besser, den Methylester zu benutzen, da sich das Spektrum erheblich vereinfacht, wenn die Methyl-Signale fortfallen.

Es gelang, das 5-Methoxycarbonyl-5-methyl-cyclopentadien (LV) durch Umesterung im Alkalischen mit anschließender fraktionierter Destillation in 55 % iger Ausbeute darzustellen. Prinzipiell zugänglich ist (LV) auch nach dem Verfahren von Müller und Herberich⁽⁵⁸⁾, ausgehend von Cyclopentan-2-carbonsäuremethylester.⁽⁵⁹⁾



II d 2 Messung der Umlagerungsgeschwindigkeit

II d 2 α mit Hilfe der NMR-Spektroskopie

5-Methoxycarbonyl-5-methyl-cyclopentadien (LV) wurde in o-Dichlorbenzol gelöst (c = 2,9 n), und bei 80° C

umgelagert. Die Reaktionsgeschwindigkeit betrug $9,74 \cdot 10^{-6}$ /sec . Eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit bei hohen Umsätzen schien auf eine konkurrierende Diels-Alder-Dimerisierung hinzuweisen. Eine Verdoppelung der Konzentration auf $c = 5,8 \text{ n}$ führte zu einer Verdoppelung der Reaktionsgeschwindigkeit von $k = 1,71 \cdot 10^{-5}$ /sec

Um die vermutete Diels-Alder-Reaktion zurückzudrängen, wurde die Reaktionslösung auf $c = 0,123 \text{ n}$ verdünnt. Dies verlangsamte die Umlagerungsgeschwindigkeit so stark, daß sie bei $129,5^\circ \text{ C}$ bestimmt werden mußte. ($k = 4,22 \cdot 10^{-4}$) . Zur Kontrolle wurde die Konzentration nochmals herabgesetzt, diesmal auf $6,1 \cdot 10^{-2} \text{ n} = c$ und bei 128° C für $k = 3,32 \cdot 10^{-4}$ ermittelt. Man sieht, daß sich bei dieser Konzentration die Diels-Alder-Reaktion schon weitgehend zurückdrängen ließ. Allerdings war damit die Grenze der Meßbarkeit im NMR-Spektrum erreicht. Das Rauschen erreichte die Höhe der neuentstandenen Signale. Daher war es nötig, sich nach einer anderen Bestimmungsmethode der Umlagerungsgeschwindigkeit umzusehen, die mit so geringen Konzentrationen arbeitete, daß störende Diels-Alder-Dimerisierungen keine Rolle spielten.

II d " β Messung mit Hilfe der UV-Spektroskopie

Dazu bot sich die UV-Spektroskopie an.

Die Konzentration, bei der die Umlagerung verfolgt wurde, war hinreichend gering, nämlich $6,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$.

Als Lösungsmittel erwies sich Dekalin als UV-rein auch bei längerer Belastung bei Temperaturen oberhalb 100°C .

5-Methoxycarbonyl-5-methyl-cyclopentadien (LV) absorbiert in Dekalin bei 253 nm ($\log \varepsilon = 3,32$).

Die Umlagerung wurde im Temperaturbereich von $90 - 120^{\circ}\text{C}$ verfolgt.

Bei der Messung der Umlagerungsgeschwindigkeit mit Hilfe der UV-Spektroskopie zeigte sich folgendes: Zunächst nahm die Bande bei 253 nm zu und verbreiterte sich. Daneben wuchs eine neue Bande, die bei $\lambda_{\text{max}} = 210\text{ nm}$ begann und sich zunehmend zu größeren Wellenlängen verschob. Die Bande bei 253 nm erreichte einen Grenzwert und fiel dann auf Kosten der anderen wieder ab.

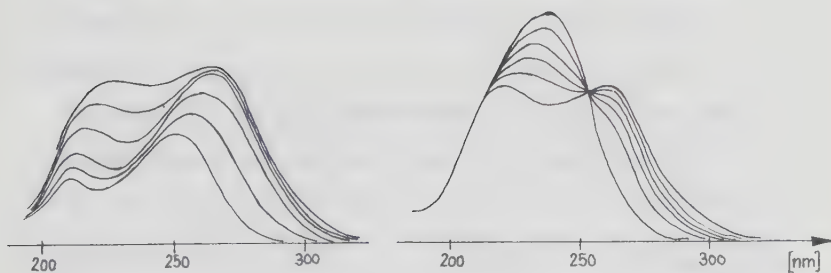


Abb 8 UV-Spektren von (LV) in Abhängigkeit von der Reaktionszeit t

Dieses Verhalten spricht für eine Reaktion folgenden Typs:



wobei k_1 und k_2 etwa von gleicher Größenordnung sind. Für die Konzentration der einzelnen Reaktionsteilnehmer während der Reaktionszeit t ergibt sich folgendes Bild: (60)

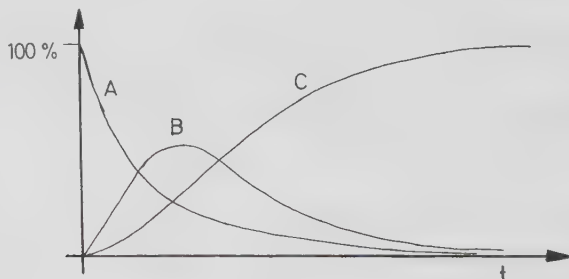
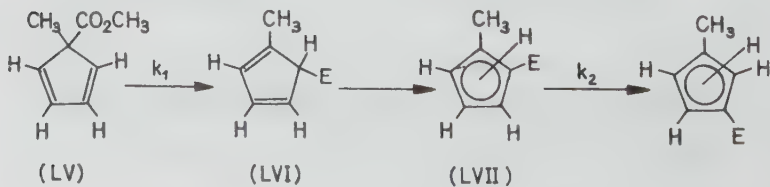


Abb 9 Konzentration A, B, C gegen Reaktionszeit t

Dabei würde dieses Diagramm, bezogen auf die Ester-verschiebung an (LV) bedeuten, daß A für die Abnahme von (LV) steht, B und C wären unter Umständen aus 1,5 Wasserstoffverschiebungen hervorgehende Gleichgewichtsgemische, die sich erst nach der vollzogenen Esterverschiebung einstellen.



Dabei wäre auch eine weitere Esterverschiebung zu diskutieren. Relevant für die Reaktionsgeschwindigkeit der primären Esterumlagerung dagegen ist allein die Abnahme der Konzentration von A = (LV) . Diese ist jedoch leider aus den UV-Spektren nicht abzulesen, da die Bande bei 253 nm wächst, anstatt zu fallen. Und zwar errechnet sich die Reaktionsgeschwindigkeit für k_1 nach: (38)

$$\frac{dA}{dt} = k_1 \cdot A \quad ; \quad A = A_0 \cdot e^{-k_1 t}$$

$$k_1 \cdot t = \frac{x_e}{A_0} \ln \frac{x_e}{x_e - x_t}$$

A_0 = Ausgangskonzentration Ausgangsmaterial (LV)

x_e = Endkonzentration Produkt (LVI) bzw. (LVII)

x_t = Konzentration Produkt zur Zeit t

Nun ist aber die Abnahme der Konzentration von A gleichzusetzen mit 1 - der Zunahme aller Reaktionsprodukte.

Zum Glück weisen die UV-Spektren nach der Erreichung des Grenzwertes von B einen isosbestischen Punkt bei ca. 250 nm auf. Dieser variiert je nach Umlagerungstemperatur um einige Nanometer. Am isosbestischen Punkt ist der Extinktionskoeffizient von zwei sich ineinander umwandelnden Verbindungen stets gleich, unabhängig von der jeweiligen Konzentration. Hier ist also ein Punkt gege-

ben, wo man die Zunahme aller Reaktionsprodukte gemeinsam messen kann. Beim isosbestischen Punkt lag aber während der Umlagerung auch eine gewisse Extinktion von A = (LV) vor. Es wurden folgende Ueberlegungen zur Ermittlung von x_t angestellt :

ϵ_{∞} von B + C = konstanter Zahlenwert

ϵ_0 von B + C = konstanter Zahlenwert = ϵ_{A_0}

$$\epsilon_t = \epsilon_{A_0} (1 - x_t) + \epsilon_{B+C} (x_t) \quad \text{für } x_t \text{ von } 0 \rightarrow 1$$

$$\epsilon_t = \epsilon_{A_0} - \epsilon_{A_0} (x_t) + \epsilon_{B+C} (x_t)$$

$$\epsilon_t - \epsilon_{A_0} = \epsilon_{B+C} (x_t) - \epsilon_{A_0} (x_t) = x_t (\epsilon_{B+C} - \epsilon_{A_0})$$

$$x_t = \frac{\epsilon_t - \epsilon_{A_0}}{\epsilon_{B+C} - \epsilon_{A_0}}$$

Die Extinktionen ϵ_t , ϵ_{B+C} , ϵ_{A_0} können alle aus den jeweiligen UV-Spektren abgelesen werden. Aus den so ermittelten x_t -Werten konnten die folgenden Reaktionsgeschwindigkeiten errechnet werden:

Zusammenstellung von k bei verschiedener Temperatur T

$$T_1 = 90,3^\circ \text{ C} \quad T_2 = 100,1^\circ \text{ C} \quad T_3 = 110,75^\circ \text{ C} \quad T_4 = 119,95^\circ \text{ C}$$

$$k_1 = 3,18 \cdot 10^{-5} \quad k_2 = 6,29 \cdot 10^{-5} \quad k_3 = 1,38 \cdot 10^{-4} \quad k_4 = 2,44 \cdot 10^{-4}$$

Die Aktivierungsparameter lauten:

$$E_a = 21,9 \pm 1,5 \text{ kcal/mol}$$

$$\ln A = 19,6$$

$$\Delta H^\ddagger = 21,15 \pm 1,5 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta S^\ddagger = -21,8 \pm 4,0 \frac{\text{cal}}{\text{grd mol}}$$

II d 3 Diskussion

Der auffälligste Effekt der Umlagerung von 5-Methoxycarbonyl-5-methyl-cyclopentadien (LV) in Dekalin ist wohl die ausgesprochen negative Aktivierungsentropie von $-21,8 \text{ cal/}^\circ\text{mol}$. Hier scheint es sich um einen Lösungsmittelleffekt zu handeln, wie er bereits früher besprochen wurde. (s. Abschnitt II b 7) Der E_T - Wert des Dekalins liegt mit $31,2 \text{ kcal/mol}$ (61) noch niedriger als für Benzol ($E_T = 34,5$). Diese Lösungsmittelabhängigkeit stört natürlich den Vergleich mit der relativen Umlagerungsgeschwindigkeit von 1,2,3,4,5-Pentamethoxycarbonyl-5-methyl-cyclopentadien (V). Dennoch will ich hier die beiden relativen Geschwindigkeiten bei 100° C angeben.

$$k_{\text{rel}} (\text{LV}) = 6,29 \cdot 10^{-5} \quad (\text{Dekalin})$$

$$k_{\text{rel}} (\text{V}) = 1,85 \cdot 10^{-5} \quad (\text{o-Dichlorbenzol})$$

Das Fehlen der Estergruppen macht sich mit allen Vorbehalten wegen des Wechsels im Lösungsmittel mit einem Faktor von 3,4 in der relativen Umlagerungsgeschwindigkeit

keit bemerkbar. Leider konnte die Umlagerung nicht in o-Dichlorbenzol mit genügender Genauigkeit durchgeführt werden. Dennoch sei hier mit allen Vorbehalten die relative Umlagerungsgeschwindigkeit in o-Dichlorbenzol bei 99,2° C in 2,9 n Lösung angegeben:

$$k_{\text{rel}} (\text{LV}) = 6,28 \cdot 10^{-5}$$

Sie liegt, wie man sieht, zufällig beim selben Zahlenwert wie in Dekalin.

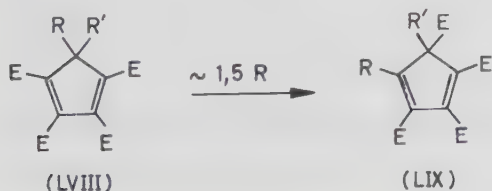
Schlußfolgerungen:

Durch Wegfall der elektronenziehenden Estergruppen am Ring hat sich die Elektronendichte des π - Systems erhöht. Das bewirkt, daß der Donor bei der Umlagerung, nämlich das Methyl-cyclopentadienyl-Radikal ein niedrigeres Ionisierungspotential besitzen sollte. Das wiederum bedeutet, daß die Lage des HOMO's des Methyl-cyclopentadienyl-Radikals gegenüber der des Methyl-tetramethoxycarbonyl-cyclopentadienyl-Radikals so verändert wird, daß der Uebergangszustand von (LV) stabilisiert und abgesenkt wird gegenüber dem Uebergangszustand von (V) . Dies zeigt sich in geringerer Aktivierungsenergie und größerer relativer Umlagerungsgeschwindigkeit.

Daß der Effekt hier trotz der Ungenauigkeiten, die durch verschiedene Meßverfahren und Lösungsmittel entstehen können, auftritt, ist ein zusätzlicher schöner Beweis für die theoretischen Voraussagen von Epiotis.⁽¹⁶⁾

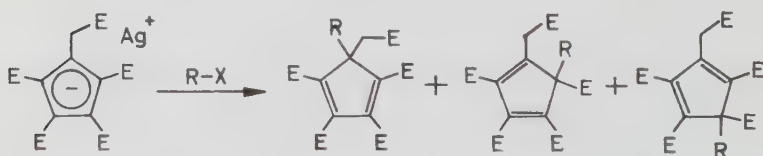
II e Darstellungsversuche von 5-R-5-R'-1,2,3,4-Tetramethoxycarbonyl-cyclopentadienen

Im Rahmen der Untersuchung über Esterverschiebungen am 5-R-1,2,3,4,5-Pentamethoxycarbonyl-cyclopentadien (I) tauchte das Interesse daran auf, auch die Wanderungsfähigkeit anderer funktioneller Gruppen zu testen. Die einleitend erwähnten Unterschiede in den Wanderungstendenzen verschiedener funktioneller Gruppen bei sigmatropen Verschiebungen^(2,3,4) ließen auch am Cyclopentadiengerüst eine Untersuchung über unterschiedliche Wanderungstendenzen wünschenswert erscheinen, zumal für das 5-R-5-R'-Tetramethoxycarbonyl-cyclopentadien (LVIII) alle günstigen Kriterien zutreffen sollten, die auch für die Esterverschiebung selbst galten. (s. Abschnitt I f) Allerdings ist es zur Untersuchung von Wanderungen diverser funktioneller Gruppen notwendig, in R' einen stationären Rest zu besitzen. Dazu ist eine Methylgruppe besonders geeignet. Sigmatrope Methylverschiebungen benötigen nämlich recht hohe Aktivierungsenergien ($E_a = 40 - 45 \text{ kcal/mol}$, $\Delta S^\ddagger = -1 \text{ bis } +6 \text{ cal/}^\circ\text{mol}$)⁽⁵⁷⁾



II e 1 Alkylierungs- und Acylierungsversuch von 1-R-
2,3,4,5-Tetramethoxycarbonyl-cyclopentadienyl-
anionen

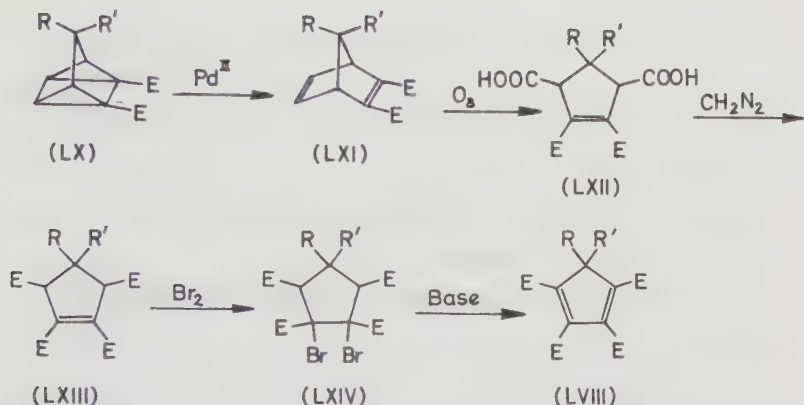
In Analogie zur bereits beschriebenen Alkylierungs-
methode^(34,36) wurde versucht, das Silbersalz des 1,2,-
3,4-Tetramethoxycarbonyl-cyclopentadienyl-essigsäure-
methylesters zu alkylieren oder zu acylieren. Die Al-
kylierung diente dabei zur Voruntersuchung hinsichtlich
der Reaktivität des Systems. Acylierung trat nicht ein,
Alkylierung führte zu Isomergemischen, die sich auch
nicht durch Chromatographie trennen ließen.



II e 2 Syntheseplan ausgehend von Quadricyclanon-
derivaten

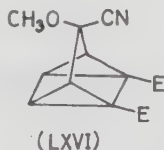
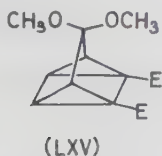
Daher wurde nach Darstellungswegen gesucht, die zu
einheitlichen Produkten führen sollten.

Dabei bot sich folgender allgemeiner Syntheseweg an:



Dabei lehnte sich die Synthesefolge an eine analoge Reaktionssequenz von Seitz⁽⁵¹⁾ zur Darstellung von Tetramethoxycarbonyl-cyclopentadien (L) an.

Bereits bekannt waren die beiden folgenden Verbindungen (LXV) und (LXVI).^(62,63)



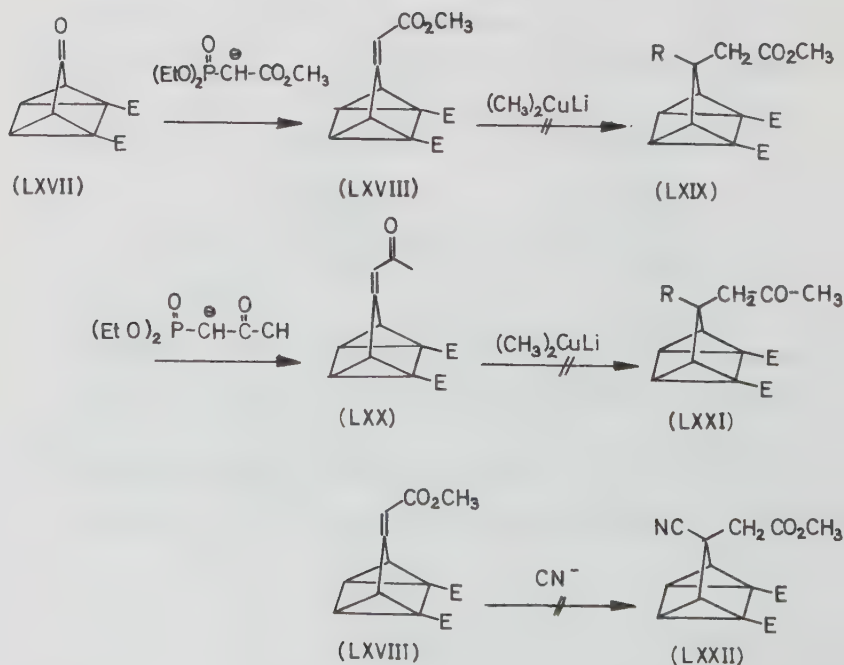
Die Ringöffnung von (LXV) und (LXVI) mit Norbornadienyl-Palladiumchlorid war in beiden Fällen unbefriedigend. Bei Umsätzen von 5,0 g (LXV) bzw. 6,5 g (LXVI) erreichte man in 30 - 45 Tagen nur etwa 50 - 60 % Ringöffnung. Das geöffnete Dimethylketal zeigte außerdem Zerfall zu Phthalsäuredimethylester, der in verstärk-

tem Maß auch bei der Chromatographie an Kieselgel auftrat. Inzwischen ist ein besseres Verfahren der Ringöffnung mit Ni (o) bekannt, ⁽⁶⁴⁾ das jedoch nicht mehr zur Anwendung kam.

Besseren Zugang zu Verbindungen vom Typ (LX) versprach die folgende Synthesefolge:

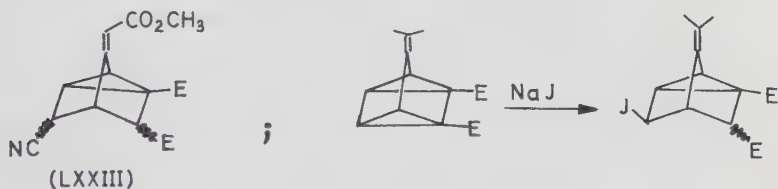
Die Wittig-Reaktion mit Diäthylphosphono-essigsäuremethylester oder Diäthylphosphono-aceton ist eine schon länger bekannte Methode zur Darstellung α,β -ungesättigter Carbonylverbindungen. ⁽⁶⁵⁾ Von Cyaniden und Lithiumdialkylcupraten weiß man, daß sie sich an solche α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen 1-4-addieren. ⁽⁶⁶⁾

(67)



Diese 1,4-Additionen sind nicht auf Cyanid oder Alkylgruppen beschränkt, vielmehr bieten die Cuprate die präparative Möglichkeit zur 1,4-Addition auch von Allyl- oder Thioacetal-funktionen. Diese lassen sich bei entsprechender Weiterbehandlung in Carbonylfunktionen abwandeln.⁽⁶⁸⁾ Somit eröffnet diese Reaktion theoretisch den Zugang zu einer Vielzahl funktioneller Gruppen.

Um die 1,4-Addition zu studieren, wurden Umsetzungen mit Cyankali und Lithiumdimethylcuprat durchgeführt. Die Umsetzung mit Cyankali in Methanol führte zu einem einheitlichen sublimierbaren Produkt, dem folgende Struktur zugeordnet wurde : (LXXIII)



Dies steht auch im Einklang mit der Reaktion von Nelson und Calabrese⁽⁶⁹⁾, die Jodid in den Dreiring addierten.

Die Umsetzung mit Lithiumdimethylcuprat führte bei - 70° C zu einem analogen einheitlichen Produkt, das das Methyl am Dreiring eingebaut hatte. Es war also keine 1,4-Addition an der Doppelbindung eingetreten. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur ergab mehrere Reaktionsprodukte, die alle durch den Angriff der Base am Dreiring

entstanden sein mußten. Das ist deutlich am NMR-Spektrum zu sehen, in dem das olefinische, zur Estergruppe α -ständige Proton im Bereich von 6δ auftritt. Eine Bestätigung, daß der Angriff des Cuprats am Dreiring erfolgen kann, liefert eine Arbeit von Grieco und Finkelher (70) die eine Konkurrenz zwischen Doppelbindungs- und Dreiring- Angriff fanden.

II 6 3 Modifizierung des Synthesepfades, Darstellung von 7-R-7-R'-Norbornadien-2,3-dicarbonsäuredimethylester

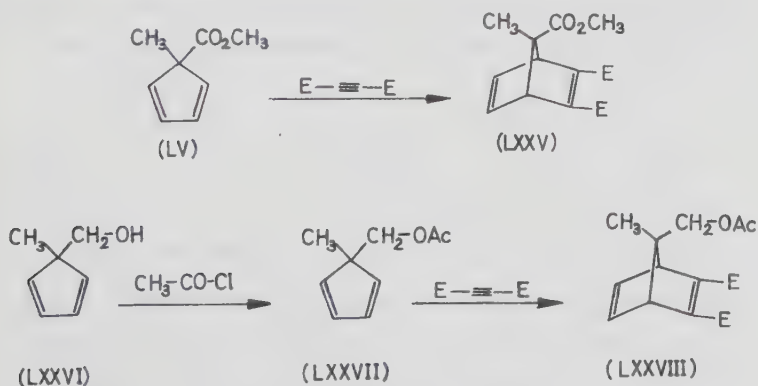
Eine weitere Möglichkeit mit diesem Synthesekonzept zu 5-R-5-R'-Tetramethoxycarbonyl-cyclopentadienen (LVIII) zu gelangen verläuft über eine Diels-Alder-Reaktion von Acetylendicarbonsäuredimethylester mit 5-R-5-R'-Cyclopentadienen (LXXIV). Einen Vertreter dieser Verbindungsklasse stellt das bereits von Müller und Herberich (58) dargestellte 5-Aethoxycarbonyl-5-methyl-cyclopentadien (LIV) dar.



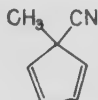
5-Methoxycarbonyl-5-methyl-cyclopentadien (LV) reagierte in guter Ausbeute mit Acetylendicarbonsäuredimethylester. Leider ließ sich kein kristallines (LXXV) iso-

lieren, da wahrscheinlich ein Gemisch aus zwei Stereoisomeren vorlag, die sich nicht durch Säulenchromatographie trennen ließen.

Müller und Herberich⁽⁵⁸⁾ gelang auch die Darstellung von 5-Hydroxymethyl-5-methyl-cyclopentadien (LXXVI) durch Reduktion von (LIV) mit Lithiumalanat. Diese Verbindung eröffnet durch Oxidation theoretisch den Weg zu Cyclopentadien-derivaten mit Aldehyd- oder Keto-funktionen, deren Wanderungstendenzen besonders interessant wären. Eine Umsetzung von (LXXVI) mit Acetylenedicarbonsäuredimethylester gelang nicht, dagegen reagierte das Acetat (LXXVII), dargestellt aus (LXXVI) mit Acetylchlorid, in sehr guter Ausbeute zum Norbornadienderivat (LXXVIII). Hiervon konnte eines der beiden Stereoisomeren kristallin erhalten werden.



Die Darstellung von 5-Cyano-5-methyl-cyclopentadien (LXXIX) , ausgehend von Adipodinitril, ist im Prinzip nach dem Verfahren von Müller und Herberich⁽⁵⁸⁾ möglich.



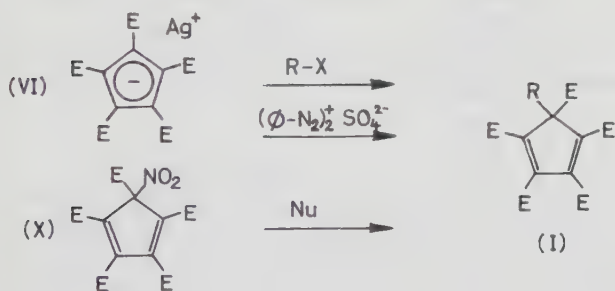
(71)

(LXXIX)

Die selektive Ozonolyse einer Doppelbindung ist im Prinzip bei beiden Norbornadienen (LXXV) und (LXXVIII) möglich. Quantitative Messungen ergaben, daß bei Reaktionstemperaturen von 0° C nur eine der beiden Doppelbindungen angegriffen wurde. Jedoch erwies sich die Aufarbeitung des Ozonids als problematisch. Die oxidierende Aufarbeitung nach Seitz⁽⁵¹⁾ mit Wasserstoffperoxid in Ameisensäure war nicht schonend genug, um ein einheitliches Produkt zu erhalten. Vermutlich trat unter den Reaktionsbedingungen bereits in großem Maße Zersetzung ein.

II f Zusammenfassung

Die Umsetzung ~~des~~ Silbersalzes von Pentamethoxycarbonyl-cyclopentadien (IV) mit Halogeniden vom Typ R - X oder Diazoniumsalzen wie Phenyl-diazoniumsulfat, außerdem die Reaktion von 5-Nitro-1,2,3,4,5-pentamethoxycarbonyl-cyclopentadien (X) mit Nucleophilen führte zu 5-R-1,2,3,4,5-Pentamethoxycarbonyl-cyclopentadienen (I) mit folgenden funktionellen Gruppen R :



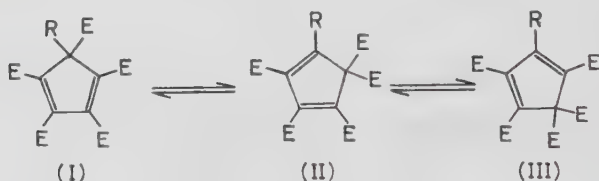
R = NH₂ , N(CH₃)₂ , NH-φ , CN , OCH₃ , φ , CH₂-CO₂CH₃ ,
CH₃ , CH(CH₃)₂ , CH₂-CH₃ , SCH₃ , S-φ , Cl , Br .

Die 5-R-1,2,3,4,5-Pentamethoxycarbonyl-cyclopentadiene (I) wurden in o-Dichlorbenzol einer thermischen sigmatropen Esterverschiebung unterworfen, die an Hand der Kernresonanzspektren verfolgt wurde. Die Aktivierungsparameter wurden bestimmt. Dabei wurde folgender Substituenteneffekt auf die Umlagerungsgeschwindigkeit der Estergruppen festgestellt: (k_{rel} bezogen auf R = CH₃ bei 100° C , da R = H nicht meßbar)

R	= NH ₂	NH-CH ₃	N(CH ₃) ₂	NH-φ	CN	OCH ₃	φ	CH ₂ -CO ₂ CH ₃
k _{rel}	= -	-	435	200	20	18	2	1,9

R	= CH ₃	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ -CH ₃	SCH ₃	Cl	CO ₂ CH ₃ (2-φ)
k _{rel}	= 1,0	0,9	0,6	0,3	0,25	0,1

R	= CO ₂ CH ₃ (2-CH ₂ -CO ₂ CH ₃)
k _{rel}	= -

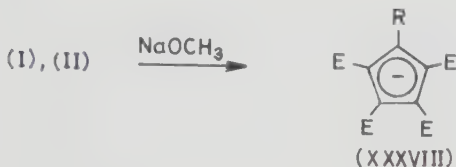


Bei 5-R-1,2,3,4,5-Pentamethoxycarbonyl-cyclopentadien mit R = H , Br , NO₂ trat bei thermischer Belastung Zersetzung auf. Alkyl- und Chlor-Substitution führte bei der Umlagerung zu Gleichgewichten, bei allen anderen Substituenten verlief die Umlagerung vollständig zu 1-R-2,3,4,5,5,-Pentamethoxycarbonyl-cyclopentadien (II) . Bei R = φ und CH₂-CO₂CH₃ wurde anschließend eine weitere Umlagerung zu 2-R-1,3,4,5,5-Pentamethoxycarbonyl-cyclopentadien (III) beobachtet.

Die Umlagerung verlief vermutlich über einen polaren Übergangszustand, obwohl kein nennenswerter Lösungsmiteffekt beobachtet wurde. Als Hinweis diente ein positiver Aktivierungsentropie-effekt bei zunehmender Pola-

rität des Lösungsmittels.

Nach Epiotis⁽¹⁶⁾ hängt die relative Beschleunigung der Umlagerung von der Lage des HOMO's des 1-R-2,3,4,5-Tetramethoxycarbonyl-cyclopentadienyl-Radikals ab. Ein Maß dafür stellt das Oxidationspotential des 1-R-2,3,4,5-Tetramethoxycarbonyl-cyclopentadienyl-anions (XXXVIII) dar. Dies ließ sich durch Decarboxylierung von (I) oder (II) mit Natriummethylat erhalten.



Die Oxidationspotentiale der 1-R-2,3,4,5-Tetramethoxycarbonyl-cyclopentadienyl-anionen (XXXVIII) waren pH-abhängig. Dies wurde auf eine Protonierung durch das Lösungsmittel zurückgeführt. Im neutralen Bereich zeigten die Potentiale der Anionen vom Typ (XXXVIII) eine lineare Abhängigkeit von der freien Aktivierungsenthalpie $\Delta G^\ddagger$ der Esterverschiebung, wiesen jedoch nur einen Energieunterschied von 0,37 kcal/mol gegenüber einer Änderung von $\Delta G^\ddagger$ um 4,7 kcal/mol auf. Im stark alkalischen Medium dagegen betrug die Änderung der Oxidationspotentiale $\Delta E = 4,9$ kcal/mol. In dieser Größenordnung (ca. 5,0 kcal/mol) lagen auch die Energieunterschiede der UV - Absorption der 1-R-2,3,4,5-Tetramethoxycarbonyl-cyclopentadienyl-anionen vom Typ (XXXVIII). Diese Korrelation ließ sich aus der Gestalt von HOMO und LUMO der Anionen vom

Typ (XXXVIII) befriedigend erklären.

Die Untersuchung der thermischen Umlagerung von 5-Methoxycarbonyl-5-methyl-cyclopentadien in Dekalin ergab gegenüber der Umlagerung von 1,2,3,4,5-Penta-methoxycarbonyl-5-methyl-cyclopentadien (V) eine Geschwindigkeitssteigerung von 3,4 : 1 . Dies wurde durch den Portfall der elektronenziehenden Substituenten am Fünfring erklärt.

Ferner wurden noch Versuche zur Darstellung von 5-R, 5-R'-1,2,3,4-Tetramethoxycarbonyl-cyclopentadienen angestellt, die von Norbornadienderivaten ausgingen.

III E X P E R I M E N T E L L E R T E I L

III a Allgemeines

Die angegebenen Schmelzpunkte sind nicht korrigiert und wurden auf einem Schmelzpunktsbestimmungsapparat nach Dr. Tottoli der Firma Büchi, Glasapparate, Flawil/Schweiz bestimmt.

Alle Analysen wurden von Herrn Pfeiffer oder Frau Stöckert in der analytischen Abteilung des chemischen Instituts Marburg durchgeführt.

IR-Spektren wurden auf einem Perkin-Elmer Infracord-Spektrometer und auf einem Perkin-Elmer 225 Infrarot Gitter Spektrometer aufgenommen.

¹H-NMR-Spektren wurden mit einem Kernresonanzgerät Varian A-60 und Varian T-60 oder Varian XL-100 mit TMS als innerem oder äußerem Standard aufgenommen.

Massenspektren wurden mit einem Varian MAT-711 oder mit einem Varian MAT-C4 Massenspektrometer aufgenommen.

UV-Spektren wurden mit einem Beckmann-Spektrophotometer aufgenommen.

Polarogramme wurden mit einem Polarecord der Firma Metrohm Herisau/Schweiz aufgenommen.

III b 2 Darstellung von 5-Isopropyl-1,2,3,4,5-penta-methoxycarbonyl-cyclopentadien (XII)

1,78 g (5,0 mmol) Penta-methoxycarbonyl-cyclopentadien (IV) wurden mit 0,60 g (2,6 mmol) Silberoxid in 50 ml Methylenchlorid zwei Stunden bei 20° C gerührt und anschließend mit 1,7 g (10 mmol) Isopropyljodid versetzt, zwei Stunden zum Sieden erhitzt, dann mit gesättigter Bicarbonat-Lösung geschüttelt, mit Magnesiumsulfat getrocknet, eingeengt und aus 10 - 20 ml Aether unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert. Ausbeute: 1,0 g (50,0%) (XII) vom Schmp. 82,5 - 83° C

Analyse : $C_{18}H_{22}O_{10}$ (398.37) Ber. C 54,27 H 5,57
Gef. C 54,56 H 5,52

¹H-NMR ($CDCl_3$ /TMS intern) : (Spektrum Nr. XII)
 δ = 3.86 (s, OCH_3) , 3.80 (s, OCH_3) , 3.65 (s, OCH_3) , 3.05
(q, $J=7Hz$, CH) , 0.95 (d, $J=7Hz$, CH_3) im Verh.: 6:6:3:1:6

IR (CCl_4) in cm^{-1} : (Spektrum Nr. XII)
2950 - 2850 (CH, CH_3, OCH_3) , 1760 - 1730 (CO) , 1630 ; 1580
(-C=C- konj.) 1440 (C-H Deformations-schwingung)

III b 3 Darstellung von 5-Cyano-1,2,3,4,5-penta-methoxycarbonyl-cyclopentadien (XIV)

1,07 g (3,0 mmol) Penta-methoxycarbonyl-cyclopentadien (IV) wurden in 20 ml Methylenchlorid mit 0,40 g (1,74 mmol)

Silberoxid versetzt, 30 min gerührt und mit 1,0 g (16 mMol) Chlorcyan⁽⁷²⁾ versetzt. Man beließ das Reaktionsgemisch zwei Tage unter gelegentlichem Umschütteln bei 20° C, filtrierte, wusch gründlich mit gesättigter Bicarbonat-Lösung, trocknete über Magnesiumsulfat und erhielt nach dem Einengen 300 mg (38%) (XIV). (XIV) ließ sich durch Umkristallisieren aus 10 - 20 ml Äther analysenrein erhalten. Schmp. 103,5 - 104° C

Analyse : $C_{16}H_{15}O_{10}N$ (381,30) Ber. C 50.40 H 3.97 N 3.67
Gef. C 50.60 H 3.86 N 3.77

¹H-NMR (CDCl₃/TMS intern) : (Spektrum Nr. XIV)
 δ = 3.91 (s, OCH₃), 3.90 (s, OCH₃), 2.85 (s, OCH₃) im
Verh.: 6:6:3

IR (CCl₄) in cm⁻¹ : (Spektrum Nr. XIV)
3000 - 2800 (CH₃, OCH₃), 1780 - 1730 (CO), 1650 ; 1595
(-C=C- konj.), 1450 (C-H Deformationsschwingung)

III b 4 Darstellung von 5-Methylmercapto-1,2,3,4,5-penta-methoxycarbonyl-cyclopentadien (XV)

1,07 g (3,0 mMol) Penta-methoxycarbonyl-cyclopentadien (IV) wurden mit 0,35 g (3,0 mMol) Silberoxid in 20 ml Benzol suspendiert und zwei Stunden bei 20° C gerührt. Dann wurden unter Kühlung 0,50 g (6,0 mMol) Methyl-

sulfonyl-chlorid⁽⁷³⁾ zugegeben, zwei Stunden bei 20 - 30° C gerührt, filtriert, mit gesättigter Bicarbonat-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und aus etwa 50 ml Aether/Benzol (1:1) unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert. Ausbeute: 0,50 g (41%) (XV) vom Schmp. 139 - 140,5° C

Analyse : $C_{16}H_{18}O_{10}S$ (402,38) Ber. C 47.46 H 4.51
Gef. C 47.72 H 4.35

¹H-NMR ($CDCl_3$ /TMS intern) (Spektrum Nr. XV)
 δ = 3.82 (s, OCH₃), 3.80 (s, OCH₃), 3.72 (s, OCH₃), 1.73 (s, SCH₃) im Verh.: 15(OCH₃):3(SCH₃)

IR (CCl_4) in cm^{-1} : (Spektrum Nr. XV)
3100 - 2750 (CH₃, OCH₃, SCH₃) 1770 - 1705 (CO), 1650 - 1630 ; 1600 (-C=C- konj.)

III b 5 Darstellung von 1,2,3,4,5-Penta-methoxycarbonyl-5-phenylmercapto-cyclopentadien (XVI)

1,07 g (3,0 mMol) Penta-methoxycarbonyl-cyclopentadien (IV) wurden in 15 ml trockenem Benzol mit 0,41 g (1,5 mMol) Silberoxid eine Stunde gerührt und anschließend unter Eiskühlung mit 0,45 g (3,1 mMol) Phenyl-sulfonyl-chlorid (74) versetzt. Man rührte eine Stunde bei 20° C, filtrierte, engte ein, nahm in Methylenchlorid auf, wusch mit gesättigter Bicarbonat-Lösung, trocknete über Magnesium-

sulfat, engte ein, reinigte durch Lösen in 20 ml Aether und Einfließenlassen in 100 ml Petroläther (60-70°), dann durch Kristallisation aus etwa 100 ml Cyclohexan. Ausbeute : 0,70 g (50%) (XVI) vom Schmp. 95-96° C

Analyse : $C_{21}H_{20}O_{10}S$ (464.45) Ber. C 54.31 H 4.34
Gef. C 54.48 H 4.23

1H -NMR ($CDCl_3$ /TMS intern) : (Spektrum Nr. XVI)
 δ = 7.91 - 7.37 (m, C_6H_5) , 3.80 (s, OCH_3) , 3.87 (s, OCH_3)
3.79 (s, OCH_3) im Verh. 5:6:3:6

IR (KBr) in cm^{-1} : (Spektrum Nr. XVI)
2950 (CH_3), 2850 (OCH_3), 1770 - 1720 (CO), 1620 - 1610
(-C=C-konj.), 1580 - 1560 (C_6H_5) 760 ; 750 ; 740; (C_6H_5)

III b 6 Darstellung von 1,2,3,4,5-Penta-methoxycarbonyl-5-phenyl-cyclopentadien (VI⁺)

Zur Lösung von 2,16 g (6,0 mMol) Penta-methoxycarbonyl-cyclopentadien (IV) in 30 ml Wasser gab man 0,70 g (6,1 mMol) Silberoxid und filtrierte. Dazu gab man bei 0° C eine Lösung von Phenyl-diazonium-sulfat, dargestellt aus 1,5 g Anilin, 5,0 ml konz. Schwefelsäure, 50 ml Wasser und 1,0 g Natriumnitrit. Nach 24 Stunden wurde der braune Niederschlag abfiltriert und (VII) mit Hilfe der Trockensäulenchromatographie gereinigt.

Chromatographie: Säulenlänge: 60 cm , Durchmesser: 30 mm,
Trägermaterial: Aluminiumoxid (Alumina Akt. Stufe 1 basisch der Fa. Woelm) Fließmittel: Benzol (benötigte Menge ca.

100 ml)

Man eluierte (VII) vom Aluminiumoxid mit etwa 300 ml Chloroform, engte ein und erhielt 0,40 g (20%) (VII) .
Zur Analyse wurde aus 20 - 30 ml Aether/Petroläther (40-50°) unter Zusatz von wenig Aktivkohle umkristallisiert.
Schmp. 118°C (Der in der Literatur angegebene Schmelzpunkt von 125° C ⁽³⁵⁾ gehört zu (XXXIX) vergl. Abschnitt: II a 4 ; III c 2)

Analyse : $C_{21}H_{29}O_{10}$ (432,39) Ber. C 58,33 H 4,66
Gef. C 58,45 H 4,42

¹H-NMR ($CDCl_3$ /TMS intern) : (Spektrum Nr. VII)
 δ = 7.18 (mc, C_6H_5) , 3.83 (s, OCH_3) , 3.72 (s, OCH_3) ,
3.64 (s, OCH_3) im Verh.: 5:6:3:6

IR (CCl_4) in cm^{-1} : (Spektrum Nr. VII)
3050 (-C=C-H), 3000 - 2850 (CH_3 , OCH_3), 1780 - 1730 (CO),
1640 ; 1590 (-C=C- konj.) 1505 (C_6H_5), 750 (C_6H_5)

III b 7 Darstellung von 5-Methoxy-1,2,3,4,5-pentamethoxycarbonyl-cyclopentadien (XVIII)

2,2 g (5,5 mmol) 1,2,3,4,5-Pentamethoxycarbonyl-5-nitro-cyclopentadien (X) wurden in 5,0 ml. absolutem Methanol suspendiert und auf -20° C gekühlt. Dazu gab man 15 ml einer Natriummethylatlösung, dargestellt durch

Verdünnen von 2,8 ml einer 2,0 n Natriummethylatlösung (5,5 mMol) mit 12 ml absolutem Methanol. Man rührte zwei Stunden kräftig bei -20° C, engte in Vakuum bei 0° C auf 5 ml ein und isolierte 0,3 g (XVIII) . Weiteres Kühlen ergab nochmals 0,3 g (insges. 30%) (XVIII) . Zur Analyse wurde aus 20 ml Aether umkristallisiert. Schmp. 119 - 120° C

Analyse : $C_{16}H_{18}O_{11}$ (386.35) Ber. C 49.75 H 4.70
Gef. C 50.00 H 4.70

1H -NMR ($CDCl_3$ /TMS intern) (Spektrum Nr. XVIII)
 δ = 3.88 (s, OCH_3) , 3.84 (s, OCH_3) , 3.79 (s, OCH_3) , 3.33 (s, OCH_3) im Verh.: 6:6:3:3

Massenspektrum (190°, 70 eV) :

m/e : 386 (17,3%, M^+), 355 (1%, $M^+ - OCH_3$), 342 (35%, $M^+ - CO_2$)
327 (100%, $M^+ - CO_2CH_3$), 311 (11,%, $M^+ - CO_2, OCH_3$)

IR (KBr) in cm^{-1} : (Spektrum Nr. XVIII)
2960 (CH_3), 2850 (OCH_3), 1770 - 1720 (CO), 1640 ; 1600 (-C=C-konj.), 1440 (C-H Deformationsschwingung)

III b 8 Darstellung von 5-Dimethylamino-1,2,3,4,5-penta-methoxycarbonyl-cyclopentadien (XIX)

1,0 g (2,5 mMol) 1,2,3,4,5-Penta-methoxycarbonyl-5-nitro-cyclopentadien (X) wurden in 5,0 ml Methanol

suspendiert und tropfenweise mit 0,34 g einer 33 % igen Lösung von Dimethylamin in Wasser (entsprechend 2,5 mMol) versetzt, wobei eine orangefarbene Lösung entstand. Beim Kühlen mit Eis erhielt man einen Niederschlag von (XIX), der sich aus etwa 30 ml Aether umkristallisieren ließ.

Ausbeute : 0,88 g (88%) vom Schmp. 115-116° C

Analyse : $C_{17}H_{21}NO_{10}$ (399.36) Ber. C 51.31 H 5.30 N 3.51
Gef. C 51.44 H 5.19 N 3.58

1H -NMR ($CDCl_3$ /TMS intern) (Spektrum Nr. XIX)
 δ = 3.84 (s, OCH_3) , 3.80 (s, OCH_3) , 3.70 (s, OCH_3) , 2.43 (s, NCH_3) im Verh.: 6:6:3:6

IR (KBr) in cm^{-1} : (Spektrum Nr. XIX)
2980 (CH_3) , 2840 (OCH_3) , 2795 (NCH_3) , 1760 - 1710 (CO) ,
1620 ; 1580 ($-C=C-$ konj.) 1460 - 1440 (C-H Def.Schwingung)

III b 9 Darstellung von 1,2,3,4,5-Penta-methoxycarbonyl-5-phenylamino-cyclopentadien (XX)

1,0 g (2,5 mMol) 1,2,3,4,5-Penta-methoxycarbonyl-5-nitro-cyclopentadien (X) wurden in 10 ml Methanol gelöst und tropfenweise mit 0,23 g (2,5 mMol) Anilin versetzt, auf dem Eisbad gekühlt und der Niederschlag abgesaugt.

Ausbeute: 1,0 g (89%) (XX). Zur Analyse wurde aus 50 ml Aether/Petroläther(40-50°) (1:1) umkristallisiert. Schmp. 145° C

Analyse : $C_2, H_2, NO_{1,0}$ (447,40) Ber. C 56.38 H 4.72 N 3.13
Gef. C 56.43 H 4.69 N 3.69

1H -NMR ($CDCl_3$ /TMS intern) : (Spektrum Nr. XX)
 δ = 7.40 - 6.40 (m, C_6H_5) , 3.87 (s, OCH_3) , 3.80 (s, OCH_3)
3.70 (s, OCH_3) im Verh.: 5:6:3:6

IR (CCl_4) in cm^{-1} : (Spektrum Nr. XX)
3450 (N-H), 3050 (-C=C-H), 3000 - 2850 (CH_3, OCH_3), 1770 -
1720 (CO), 1640 ; 1620 ; 1590 (-C=C- konj.), 1510 (C_6H_5)

III b 10 Versuch zur Darstellung von 5-Amino-1,2,3,4,5-
penta-methoxycarbonyl-cyclopentadien (XXI)

1,0 g (2,5 mMol) 1,2,3,4,5-Penta-methoxycarbonyl-5-
nitro-cyclopentadien (X) wurden in 5 ml Methanol bei 0° C
suspendiert und tropfenweise mit 0,187 g einer 25 % igen
Ammoniaklösung (Dichte : 0,916 g/l) (entsprechend 2,5 mMol)
versetzt. Nachdem die Lösung neutral reagierte, rührte
man noch 10 min bei 0° C und filtrierte die weißen Kri-
stalle von (XXI) rasch ab und wusch mit wenig kaltem Methan-
ol nach. Bereits auf der Fritte begannen sich die Kri-
stalle leicht gelblich zu verfärben, was ein Anzeichen für
die Umlagerung der Estergruppe ist. Ausbente : 0,43 g
(47%) vom Schmp. 91 ° C (unter Umlagerung)
(XXI) konnte nicht analysenrein erhalten werden, da es bei
Kristallisationsversuchen aus Methanol oder Aether bereits
in umgelagerter Form als (XXII) anfiel.

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{TMS intern}$) : (Spektrum Nr. XXI)

$\delta = 3.92$ (s, OCH_3) , 3.90 (s, OCH_3) , 3.84 (s, OCH_3) ,

1.87 (m, NH_2 , konzentrationsabhängig) im Verh.: 6:6:3:2

IR (CCl_4) in cm^{-1} : (Spektrum Nr. XXI)

3400 ; 3350 (NH_2) , $3000 - 2850$ (CH_3 , OCH_3) , $1790 - 1710$

(CO), 1650 ; 1595 ($-\text{C}=\text{C}-$ konj.), 1450 (C-H Def.Schwingung)

III b 11 Darstellung von 1-Amino-2,3,4,5,5-penta-methoxy-
carbonyl-cyclopentadien (XXII)

(XXII) ließ sich nach obenstehendem Verfahren isolieren, wenn man die Reaktion bei Zimmertemperatur durchführte und das Produkt anschließend aus 10 - 20 ml Methanol umkristallisierte. Ausbeute : 0,8 g (88%) vom Schmp. $168-169^\circ \text{C}$

Analyse : $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{NO}_{10}$ (371.30) Ber. C 48.52 H 4.61 N 3.77

Gef. C 48.48 H 4.65 N 3.62

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{TMS intern}$) (Spektrum Nr. XXII)

$\delta = 4.00$ (s, OCH_3) , 3.92 (s, OCH_3) , 3.85 (s, OCH_3) , 3.79

(s, OCH_3) , 1.71 (NH_2 , verschwindet bei Zugabe von D_2O)

im Verh.: 3:6:3:3:2

IR (KBr) in cm^{-1} : (Spektrum Nr. XXII)

3435 ; 3320 ; 3240 (NH_2) , 2960 (CH_3) , 2850 (OCH_3) , 1740

(CO), 1680 ; 1620 ; 1590 ($-\text{C}=\text{C}-$ konj.)

Massenspektrum (70° 70 eV)

m/e : 371 (71,5%, M⁺), 340 (44,5%, M⁺-OCH₃), 327 (68,5%,
M⁺-CO₂), 312 (60%), 295 (60%), 281 (50%), 280 (100%)

III b 12 Darstellung von 2,3,4,5,5-Penta-methoxycarbonyl-1-methylamino-cyclopentadien (XXIII)

1,0 g (2,5 mmol) 1,2,3,4,5-Pentamethoxycarbonyl-5-nitro-cyclopentadien (X) wurden in 20 ml Methylenchlorid gelöst und mit 10 ml einer 30 % igen Methylaminlösung in Wasser zwei Stunden lang geschüttelt. Die wässrige Phase wurde nochmals mit 20 ml Methylenchlorid extrahiert, die vereinigten organischen Phasen rasch mit 10 ml 2 n Salzsäure, dann mit gesättigter Bicarbonat-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Ausbeute nach Umkristallisieren aus 20 - 30 ml Aether : 0,7 g (77%) vom Schmp. 108° C

Analyse : C₁₆H₁₉NO₁₀ (385,36) Ber. C 49,87 H 4,97 N 3,63
Gef. C 49,62 H 4,86 N 3,61

¹H-NMR (CDCl₃/TMS intern) : (Spektrum Nr. XXIII)
δ = 4,72 (NH), 3,88 (s, OCH₃), 3,74 (s, OCH₃), 3,63 (s,
OCH₃), 3,02 (s, NCH₃) im Verh.: 1:6:6:2:1

Massenspektrum (110° 70 eV)

m/e : 386 (1,24%, M⁺), 326 (100%, M⁺ - CO₂CH₃)

IR (KBr) in cm⁻¹ : (Spektrum Nr. XXIII)

3460 - 3360 (NH), 2950 (CH₃), 2840 (OCH₃), 1730 (CO), 1700
1650 ; 1590 (-C=C-konj.) 1440 (C-H Def. Schwingung)

III c Isolierung und Charakterisierung von 1-R-
2,3,4,5,5-Penta-methoxycarbonyl-cyclopenta-
dienen (II)

Im Folgenden möchte ich tabellarisch die Produkte der Umlagerung von 5-R-1,2,3,4,5-Pentamethoxycarbonyl-cyclopentadien (I) zu 1-R-2,3,4,5,5-Penta-methoxycarbonyl-cyclopentadien (II) charakterisieren. Die Reaktionsbedingungen wurden bereits im Hauptteil Abschnitt II b beschrieben.

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Man löst zwischen 80 und 100 mg (0,2 - 0,4 mmol) (I) in 2,0 ml o-Dichlorbenzol und erwärmt je nach Substituent R 30 min bis drei Stunden auf 100 - 150° C. Dann isoliert man die Reaktionsprodukte (II) oder Gemische aus (I) und (II) durch Einfließenlassen der Reaktionslösung in etwa 50 ml Petroläther(60-70°).

Hatte die Umlagerung zu Gleichgewichten geführt, wie bei $R = CH_3$, CH_2-CH_3 , $CH(CH_3)_2$, $CH_2-CO_2CH_3$, Cl , so erhielt man farblose Öle, deren Komponenten sich nicht durch Chromatographie trennen ließen. Dazu wurden Trennungsversuche mit Dünnschichtchromatographie an Kieselgel oder Aluminiumoxid vorgenommen, folgende Lösungsmittel blieben ergebnislos: Essigester, Äther, Chloroform, Benzol, Petroläther(60-80°), Methanol, Methylenchlorid, Tetrachlorkohlenstoff.

Folgende Lösungsmittelkombinationen blieben erfolglos:

Essigester : Lösungsmittel 1 : 1 =

Methylenchlorid , Petroläther(60-70°) , Petroläther(40-60°)

Benzol , Tetrachlorkohlenstoff , Aether

Aether : Lösungsmittel 1 : 1 =

Benzol , Chloroform , Tetrachlorkohlenstoff , Petroläther
(40-60°)

Verlief die Umlagerung vollständig, so wurden die
meist analysenrein und kristallin anfallenden Verbindungen vom Typ (II) gegebenenfalls durch Umkristallisation aus Aether gereinigt.

III c 1 1-Cyano-2,3,4,5,5-penta-methoxycarbonyl-cyclo-
lopentadien (XXVIII)

Schmp.95 - 97° C (100 mg aus 10 - 20 ml Aether) Ausb.: 95%

Analyse : $C_{16}H_{15}NO_{10}$ (381.30) Ber. C 50.40 H 3.97 N 3.67

Gef. C 50.55 H 3.95 N 3.83

1H -NMR ($CDCl_3$ /TMS intern) (Spektrum Nr. XXVIII)

δ = 3.96 (s, OCH_3) , 3.94 s, OCH_3) , 3.86 (s, OCH_3) , 3.84

(s, OCH_3) im Verh. 3:3:6:3

IR (KBr) in cm^{-1} : (Spektrum Nr. XXVIII)

2970 (CH_3) , 2850 (OCH_3) , 2230 (CN) , 1760 - 1720 (CO) ,

1620 ; 1565 (-C=C- konj.)

III c 2 2,3,4,5,5-Penta-methoxycarbonyl-1-phenyl-cyclopentadien (XXIX)

Schmp. 12 $\frac{1}{2}$ ° C (o-Dichlorbenzol/Petroläther(60-70°))

Ausbeute: 100%

Analyse : C₂₁H₂₀O₁₀ (432.39) Ber. C 58.33 H 4.66

Gef. C 58.21 H 4.59

¹H-NMR (CDCl₃/TMS intern) (Spektrum Nr. XXIX)

δ = 7.44 - 7.08 (m, C₆H₅) , 3.94 (s, OCH₃) , 3.80 (s, OCH₃)
3.69 (s, OCH₃) , 3.60 (s, OCH₃) im Verh.: 5:3:3:6:3

IR (CCl₄) in cm⁻¹ : (Spektrum Nr. XXIX)

3000 - 2850 (CH₂, OCH₃), 1780 - 1720 (CO), 1630 ; 1610 ;
1580 (-C=C- konj.), 1500 (C₆H₅), 1440 (C-H Def.)

III c 3 1,2,4,5,5-Penta-methoxycarbonyl-2-phenyl-cyclopentadien (XXX)

Schmp. 98° C (o-Dichlorbenzol/Petroläther(60-70°))

Ausbeute: 95%

Analyse : C₂₁H₂₀O₁₀ (432.39) Ber. C 58.33 H 4.66

Gef. C 58.26 H 4.47

¹H-NMR (CDCl₃/TMS intern) (Spektrum Nr. XXX)

δ = 7.33 (mc, C₆H₅) , 3.81 (s, OCH₃) , 3.79 (s, OCH₃) , 3.66
(s, OCH₃) , 3.33 (s, OCH₃) im Verh.: 5:3:6:3:3

IR (CCl_4) in cm^{-1} : (Spektrum Nr. XXX)
 3000 - 2850 ($\text{CH}_3, \text{OCH}_3$), 1760 - 1730 (CO), 1670 ; 1640 ;
 (-C=C- konj.), 1570 ; 1505 (C_6H_5)

III c 4 1-Methoxy-2,3,4,5,5-penta-methoxycarbonyl-cyclopentadien (XXXII)

Schmp. 100 - 101° C (100 mg aus 10 - 20 ml Aether) Ausb. 90%

Analyse : $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_{11}$ (386.31) Ber. C 49.75 H 4.70

Gef. C 49.62 H 4.75

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{TMS intern}$) : (Spektrum Nr. XXXII)

δ = 4.20 (s, OCH_3) , 3.91 (s, OCH_3) , 3.78 (s, OCH_3) , 3.775

(s, OCH_3) , 3.75 (s, OCH_3) im Verh.: 3:3:6:3:3

IR (CCl_4) in cm^{-1} : (Spektrum Nr. XXXII)

3000 - 2850 ($\text{CH}_3, \text{OCH}_3$), 1790 - 1720 (CO), 1620 ; 1590

(-C=C- konj.), 1450 (C-H Def.)

III c 5 1-Dimethylamino-2,3,4,5,5-penta-methoxycarbonyl-cyclopentadien (XXXIII)

Schmp. 155° C (100 mg aus 10 - 20 ml Methanol) Ausb. 90%

Analyse : $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NO}_5$ (399.36) Ber. C 51.31 H 5.30 N 3.51

Gef. C 51.46 H 5.15 N 3.40

$^1\text{H-NMR}$ - ($\text{CDCl}_3/\text{TMS intern}$) : (Spektrum Nr. XXXIII)

δ = 3.87 (s, OCH_3) , 3.74 (s, OCH_3) , 3.67 (s, OCH_3) , 3.13

(s, NCH_3) im Verh. : 3:6:6:6

IR (KBr) in cm^{-1} : (Spektrum Nr. XXXIII)
2960 (CH_3), 2840 (OCH_3), 2800 (NCH_3), 1775 ; 1740 (CO),
1690 ($-\text{C}=\text{C}-$), 1590 - 1540 ($-\text{C}=\text{C}-$)

III c 6 2,3,4,5,5-Penta-methoxycarbonyl-1-phenylamino-
cyclopentadien (XXXIV)

Schmp. 164°C (o-Dichlorbenzol/Petroläther (60-70°))

Ausbeute 95 %

Analyse : $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{NO}_{10}$ (447.40) Ber. C 56.38 H 4.73 N 3.13
Gef. C 56.45 H 4.56 N 3.17

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{TMS intern}$) : (Spektrum Nr. XXXIV)
 δ = 7.42 - 7.09 (m, C_6H_5) , 3.905 (s, OCH_3) , 3.73 (s, OCH_3)
3.68 (s, OCH_3) , 3.61 (s, OCH_3) im Verh.: 5:3:3:3:6

IR (CCl_4) in cm^{-1} : (Spektrum Nr. XXXIV)
3250 (NH), 3050 ($\text{C}=\text{C-H}$), 2850 (OCH_3), 1790 - 1750 (CO),
1720 - 1680 ($-\text{C}=\text{C}-$), 1600 - 1560 (C_6H_5)

III d Darstellung von 1-R-2,3,4,5-Tetramethoxycar-
bonyl-cyclopentadienyl-anionen (XXXVI.I)

III d 1 1,2,3,4-Tetra-methoxycarbonyl-5-methyl-cyclo-
pentadienyl-Natriumsalz (XXXIX)

1,5 g (4,1 mMol) 1,2,3,4,5-Penta-methoxycarbonyl-5-
methyl-cyclopentadien (V) in 5 ml absolutem Methanol

wurden mit 2,0 ml einer 2,0 molaren Lösung von Natrium-methylat in Methanol versetzt, drei Stunden am Rückfluß gekocht, eingeengt und der Rückstand mit Methylenchlorid gewaschen. Ausbeute : 1,25 g (90%) (XXXIX) . Zur Analyse wurde aus 30 ml Aethanol/Aether 1 : 1 umkristallisiert. Schmp. 245 - 248° C (Zers.)

Analyse : $C_{14}H_{15}O_8Na$ (335.55) Ber. C 50.11 H 4.51

Gef. C 50.06 H 4.33

1H -NMR (D_2O / TMS extern) (Spektrum Nr. XXXIX)

δ = 3.76 (s, OCH_3) , 3.73 (s, OCH_3) , 2.30 (s, CH_3)

im Verh.: 6:6:3

IR (CCl_4) in cm^{-1} : (Spektrum Nr. XXXIX)

3000 - 2850 (CH_3, OCH_3) , 1720 - 1680 (CO) , 1660 - 1630

(-C=C-) 1500 - 1400 (CPD $^-$)

III d 2 1-Aethyl-2,3,4,5-tetra-methoxycarbonyl-cyclopentadienyl-Natriumsalz (XL)

0,59 g (1,5 mMol) 5-Aethyl-1,2,3,4,5-pentamethoxycarbonyl-cyclopentadien (XI) wurden in 10 ml Tetrahydrofuran zum Sieden erhitzt und mit 0,75 ml einer 2,0 m Natriummethylat-lösung in Methanol versetzt. Anschließend rührte man drei Stunden bei 20° C und filtrierte den entstandenen Niederschlag ab. (XL) gab bei 120° C noch

CO₂ ab, daher wurde (XL) in wenig Wasser gelöst und zum Sieden erhitzt. Anschließend engte man ein und kristallisierte den Rückstand aus 10 ml Aceton unter Zusatz von ca. 5 ml Aether um. Ausbeute : 0,2 g (38%) vom Schmp. > 250° C (Zers.)

Analyse : C₁₅H₁₇O₈Na (348,29) Ber. C 51,73 H 4,92

Gef. C 51,79 H 4,80

¹H-NMR (D₂O / TMS extern) (Spektrum Nr. XL)

δ = 3.73 (s, OCH₃) , 3.70 (s, OCH₃) , 2.76 (q, J=7.5Hz, CH₂)

1.03 (t, J=7.5Hz, CH₃) im Verh.: 6:6:2:3

IR (CCl₄) in cm⁻¹ : (Spektrum Nr. XL)

3000 - 2850 (CH₃, OCH₃), 1725 - 1640 (CO, -C=C-), 1500 -

1390 (CPD⁻)

III d 3 1-Isopropyl-2,3,4,5-tetra-methoxycarbonyl-
cyclopentadienyl-Natriumsalz (XLI)

0,40 g (1,0 mMol) 5-Isopropyl-1,2,3,4,5-penta-methoxy-
carbonyl-cyclopentadien (XII) wurden in 10 ml Tetrahydro-
furan mit 0,5 ml einer 2,0 m Natriummethylat-lösung in
Methanol zum Sieden erhitzt. Man rührte anschließend zwei
Stunden bei 20° C , engte ein und nahm mit 2 ml Wasser
auf, erhitze erneut zum Sieden, engte ein (Zersetzungs-
gefahr) und kristallisierte den Rückstand aus 10 ml Ace-
ton unter Zusatz von 5 ml Aether um. Ausbeute: 60 mg (17%)
(XLI) vom Zers.p. 250° C

Analyse : $C_{16}H_{19}O_8Na$ (362.31) Ber. C 52.99 H 5.29

Gef. C 52.69 H 5.22

IR (CCl_4) in cm^{-1} : (Spektrum Nr. XLI)

3000 - 2850 (CH_3, OCH_3), 1720 - 1700 (CO), 1650 ($-C=C-$),
1500 - 1400 (CPD^-)

III d 4 1-Carbomethoxymethyl-2,3,4,5-tetra-methoxy-
carbonyl-cyclopentadienyl-Natriumsalz (XLII)

0,96 g (1,0 mmol) 1,2,3,4,5-Penta-methoxycarbonyl-
cyclopentadienyl-essigsäuremethylester (XIII) wurden in
10 ml Methanol unter Zusatz von 1,0 ml 2,0 m Natrium-
methylat-lösung zwei Stunden erhitzt, eingeengt, der
Rückstand mit Methylenchlorid gewaschen und aus 30 ml
Aethanol/Aether 1 : 1 umkristallisiert. Ausbeute : 0,75
g (85%) vom Zers.p. $\approx 250^\circ C$

Analyse : $C_{16}H_{17}O_{10}Na$ (392.30) Ber. C 48.09 H 4.37

Gef. C 49.09 H 4.21

1H -NMR (D_2O/TMS extern) (Spektrum Nr. XLII)

δ = 4.05 (s, CH_2) , 3.84 (s, OCH_3) , 3.73 (s, OCH_3) , 3.70
(s, OCH_3) im Verh.: 2:6:6:3

IR (CCl_4) in cm^{-1} : (Spektrum Nr. XLII)

3000 - 2850 (CH_3, OCH_3), 1740 - 1700 (CO), 1690 - 1630
($-C=C-$), 1500 - 1400 (CPD^-)

III d 5 1,2,3,4-Tetra-methoxycarbonyl-5-phenyl-cyclopentadienyl-Natriumsalz (XLIII)

0,34 g (0,8 mMol) 1,2,3,4,5-Penta-methoxycarbonyl-5-phenyl-cyclopentadien (VII) wurden mit 0,40 ml 2,0 m Natriummethylat-lösung in 3 ml absolutem Methanol eine Stunde lang erhitzt, eingeeengt und der Rückstand mit Methylenchlorid gewaschen. Ausbeute: 0,25 g (80%) (XLIII)
Die Reinigung erfolgte aus 20 ml Aethanol/Aether 1:1 .
Schmp. > 250° C

Analyse : $C_{19}H_{17}O_8Na$ (396,33) Ber. C 57.58 H 4.32
Gef. C 57.67 H 4.10

1H -NMR (D_2O /TMS extern) : (Spektrum Nr. XLIII)
 δ = 7.30 (mc, C_6H_5) , 3.76 (s, OCH_3) , 3.57 (s, OCH_3) im
Verh.: 5:6:6

IR (CCl_4) in cm^{-1} : (Spektrum Nr. XLIII)
3050 (C=C-H), 2960 - 2850 (OCH_3, CH_3), 1720 - 1680 (CO) ,
1670 - 1610 (-C=C-) , 1515 - 1415 (CPD $^-$)

III d 6 1-Methoxy-2,3,4,5-tetra-methoxycarbonyl-cyclopentadien (XLIV)

0,77 g (2,0 mMol) 1-Methoxy-2,3,4,5,5-penta-methoxycarbonyl-cyclopentadien (XXXII) wurden in 10 ml Tetrahydrofuran mit 1,0 ml einer 2,0 m Natriummethylat-lösung in Methanol versetzt, zum Sieden erhitzt und anschließend

noch drei Stunden bei 20° C gerührt. Die ausgefallenen Kristalle (0,30 g) wurden abfiltriert, in 5 ml Wasser gelöst und vorsichtig mit 2 ml konz. Salzsäure angesäuert. Ausbeute : 0,28 g (43 %) (XLIV) . Zur Reinigung wurde aus etwa 20 ml Aether umkristallisiert. Schmp. 131° C

¹H-NMR- (D₂O/TMS extern) (Addukt)

δ = 3.56 (OCH₃) , 2.01 (OCH₃) im Verh.: 1:6

Analyse : C₁₇H₂₁O₁₂Na (440.35 Ber. C 46.35 H 4.67 (Addukt)

Gef. C 46.34 H 4.11

Analyse : C₁₄H₁₆O₉ (328.28 Ber. C 51.22 H 4.91 (XLIV)

Gef. C 51.51 H 4.89

¹H-NMR (CDCl₃/TMS intern) : (Spektrum Nr. XLIV)

δ = 4.57 , 4.17 , 4.10 , 3.94 , 3.90 , 3.83 , 3.77 ,
3.74 , 3.72 (OCH₃)

IR (CCl₄) in cm⁻¹ : (Spektrum Nr. XLIV)

3000 - 2850 (CH₃, OCH₃), 1760 - 1710 (CO) , 1630 ; 1570
(=C=C- konj.), 1500 - 1440 (CPD⁻?)

III d 7 1-Cyano-2,3,4,5-tetra-methoxycarbonyl-cyclopentadienyl-natriumsalz (XLV) und 1-Cyano-2,3,4,5-tetramethoxycarbonyl-cyclopentadien (XLVI)

0,75 g (2,0 mMol) 1-Cyano-2,3,4,5,5-penta-methoxycarbonyl-cyclopentadien (XXVIII) wurden in 10 ml Tetrahydro-

furan mit 1,0 ml 2,0 m Natriummethylatlösung in Methanol zum Sieden erhitzt und anschließend drei Stunden bei 20° C gerührt, der resultierende Niederschlag in Wasser gelöst, zum Sieden erhitzt, eingeengt. Nach dem Umkristallisieren aus 20 - 30 ml Aceton/Aether 2 : 1 wurden 0,35 g (50%) (XLV) erhalten. Schmp. 234-235° C

Analyse : $C_{14}H_{12}O_8NNa$ (345.24) Ber. C 48.71 H 3.50 N 4.06
Gef. C 48.38 H 3.41 N 4.15

¹H-NMR (D_2O /TMS extern) : (Spektrum Nr. XLV)
 δ = 3.60 (OCH_3)

IR (CCl_4) in cm^{-1} : (Spektrum Nr. XLV)
3000 - 2850 (CH_3, OCH_3), 2250 (CN), 1740 - 1690 (CO),
1500 - 1400 (CPD^-)

0,30 g (0,85 mmol) (XLV) wurden in 10 ml Wasser gelöst, mit 2 ml konz. Salzsäure angesäuert und dreimal mit je 20 Methylenchlorid extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert, eingeengt. Man erhielt aus 10 - 20 ml Benzol 0,15 g (55%) (XLVI) vom Schmp. 184° C (Zers. oberhalb 150°)

Analyse : $C_{14}H_{15}O_8N$ (323.26) Ber. C 52.02 H 4.05 N 4.33
Gef. C 52.06 H 4.29 N 4.39

¹H-NMR ($CDCl_3$ /TMS intern) : (Spektrum Nr. XLVI)
 δ = 4.04 (s, OCH_3), 3.97 (s, OCH_3)

IR (CCl_4) in cm^{-1} : (Spektrum Nr. XLVI)

3000 - 2850 ($\text{CH}_3, \text{OCH}_3$), 2270 (CN), 1760 - 1720 (CO), 1630
($-\text{C}=\text{C}-$) 1590 - 1530 (CPD^-)

III d 8 1-Amino-2,3,4,5-tetra-methoxycarbonyl-cyclo-
pentadienyl-Natriumsalz (XLVII)

0.37 g (1,0 mMol) 1-Amino-2,3,4,5,5-penta-methoxycar-
bonyl-cyclopentadien (XXII) wurden in 5 ml absolutem Metha-
nol mit 0,50 ml 2,0 m Natriummethylatlösung versetzt und
eine Stunde lang erhitzt und dann eingeeengt. Ausbeute:
0,20 g (60%) (XLVII). Man kristallisiert aus 20 ml
Aether/Aethanol 1:1 um. Schmp. $> 250^\circ \text{C}$

Analyse : $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{NNa}$ (335.27) Ber. C 46.57 H 4.22 N 4.18
Gef. C 46.42 H 4.22 N 4.26

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{D}_2\text{O/TMS}$ extern) : (Spektrum Nr. XLVII)

$\delta = 3.77$ (s, OCH_3), 3.73 (s, OCH_3) im Verh.: 6:6

IR (CCl_4) in cm^{-1} : (Spektrum Nr. XLVII)

3450 ; ~~3370~~ (NH_2), 2950 - 2850 ($\text{CH}_3, \text{OCH}_3$), 1750 - 1400
(CO, $-\text{C}=\text{C}-$, CPD^-)

IR (Nujol) in cm^{-1} : (Spektrum Nr. XLVII)

3450 ; 3370 (NH_2), 1740 - 1700 (CO), 1660 - 1640 ($-\text{C}=\text{C}-$),
1620 - 1420 (CPD^-)

III d 9 1-Dimethylamino-2,3,4,5-tetra-methoxycarbonyl-
cyclopentadienyl-Natriumsalz (XLVIII) und 1-Di-
methylamino-2,3,4,5-tetra-methoxycarbonyl-cyc-
lopentadien (XXXXIX)

0,80 g (2,0 mMol) 1-Dimethylamino-2,3,4,5,5-penta-
methoxycarbonyl-cyclopentadien (XXXIII) wurden in 10 ml
Tetrahydrofuran mit 1,0 ml einer 2,0 m Natriummethylat-
lösung in Methanol versetzt, 10 min am Rückfluß gekocht,
filtriert und durch Zugabe von 15 ml Aether als (XLVIII)
ausgefällt. Ausbeute: 0,58 g (80%) . Die Reinigung er-
folgte aus 20 ml Aceton/Aether 1:4 . Schmp. 237°C (Zers.)

Analyse : $C_{15}H_{18}O_8NNa$ (363,30) Ber.C 49,59 H 4,99 N 3,86
Gef.C 49,24 H 5,02 N 3,61

0,40 g (1,1 mMol) (XLVIII) wurden in 5 ml Wasser gelöst
und vorsichtig mit konz. Schwefelsäure angesäuert. Man er-
hielt 0,20 g (53%) (XXXXIX) , welches sich aus 10 - 15 ml
Aether umkristallisieren ließ. Schmp. 164°C

Analyse : $C_{15}H_{18}O_8N$ (341,36) Ber.C 52,78 H 5,62 N 4,10
Gef.C 52,69 H 5,51 N 4,01

1H -NMR ($CDCl_3$ /TMS intern) : (Spektrum Nr. XXXIX)
 δ = 8,30 (m, NH) , 3,80 (s, OCH_3) , 3,405 (d, $J=7Hz$, NCH_3)
im Verh.: 0,8:12:6

IR (CCl_4) in cm^{-1} : (Spektrum Nr. XXXIX)
3000 - 2800 (CH_3, OCH_3, NCH_3) , 1740 - 1690 (CO), 1650 ($-C=C-$)
1550 ; 1500 - 1380 (CPD^-)

III d 10 1,2,3,4-Tetra-methoxycarbonyl-cyclopentadienyl-Natriumsalz (LI)

0,60 g (2,0 mMol) Tetra-methoxycarbonyl-cyclopentadien (L)⁽⁵¹⁾ wurde in 5 ml Methanol mit 1,0 ml 2,0 m Natrium-methylatlösung versetzt, eingengt und aus 20 ml Aceton/Aether 1:1 umkristallisiert. Ausbeute: 0,50 g (78%) (LI)
Schmp. > 250° C

Analyse : C₁₃H₁₃O₈Na (320.23) Ber. C 48.76 H 4.09

Gef. C 48.67 H 3.93

IR (CCl₄) in cm⁻¹ : (Spektrum Nr. LI)
3000 - 2850 (CH₃, OCH₃), 1730 - 1630 (CO, -C=C-) 1510 - 1410 (CPD⁻)

III d 11 1-Methylmercapto-2,3,4,5-tetra-methoxycarbonyl-cyclopentadienyl-Natriumsalz (LIII)

0,90 g (3,0 mMol) Tetra-methoxycarbonyl-cyclopentadien (L) wurden in Methylenchlorid mit 0,35 g (3,0 mMol) Silberoxid versetzt und eine Stunde lang gerührt. Anschließend gab man tropfenweise 0,50 g (6,0 mMol) Methyl-sul-fenyl-chlorid zu, wobei unter Erwärmen Reaktion eintrat. Nach 30 min wurde filtriert, eingengt und der Rückstand (1,0 g = 3,0 mMol) in Methanol gelöst und mit 1,5 ml einer 2,0 n Natriummethylatlösung versetzt und eingengt. Ausbeute: ca. 100 mg (9,1%) aus 15 ml Aether/Methanol 1:1

III d α

Tabelle der UV-Spektren der 1-R-2,3,4,5-Tetra-methoxy-carbonyl-cyclopentadienyl-Natriumsalze (XXXVIII) in Me-
thanol

R	λ_1	$\log \epsilon_1$	λ_2	$\log \epsilon_2$	λ_3	$\log \epsilon_3$
NH ₂	267.6	3.85	226.3	4.525	-	-
N(CH ₃) ₂	291.2	4.14	256.9	4.47	214.9	3.66
N(CH ₃) ₂ H ⁺	292.2	4.14	256.8	4.46	216.9	3.70
CN	300.2	4.14	263.2	4.63	211.7	3.96
CN H ⁺	300.4	3.99	262.6	4.52	207.2	3.90
OCH ₃ H ⁺	300.0	4.081	265.9	4.45	217.5	3.93
$\emptyset$	302.2	4.176	269.1	4.19	213.8	4.02
CH ₂ CO ₂ CH ₃	302.2	4.183	265.8	4.59	215.3	3.83
CH(CH ₃) ₂	305.9	4.033	267.1	4.16	208.7	4.04
CH ₃	305.5	4.187	270.4	4.505	216.4	3.85
CH ₂ CH ₃	305.6	4.152	269.6	4.50	223.7	3.88
SCH ₃	296.3	4.092	263.6	4.55	207.1	3.83
CO ₂ CH ₃	296.5	4.197	262.2	4.68	211.5	3.82
H	301.8	4.16	266.7	4.46	215.0	3.80
	(300.0)					

Schmp. 210°C (Zers.) Die Substanz konnte nicht analysen-rein erhalten werden.

¹H-NMR (D₂O/TMS extern) : (Spektrum Nr. LIII)

δ = 3.67 - 3.60 (s, OCH₃, SCH₃)

IR (CCl₄) in cm⁻¹ : (Spektrum Nr. LIII)

3000 - 2850 (CH₃, OCH₃), 1720 - 1660 (CO, -C=C-), 1500 - 1410 (COP⁻)

III d β Polarographische Messungen der 1-R-2,3,4,5-
Tetramethoxycarbonyl-cyclopentadienyl-anionen
(XXXVIII)

Die polarographische Untersuchung von Anionen vom Typ
(XXXVIII) wurde mit verschiedenen Elektroden vorgenommen.

Messungen im neutralen Bereich (pH 7)

Eine rotierende Platinelektrode eignete sich nicht zur Messung der Oxidationspotentiale. Während des Oxidationsvorganges trat eine Vergiftung der Elektrode mit der zu analysierenden Substanz auf. Dies verhinderte die Reproduzierbarkeit der Meßkurve.

Im neutralen Bereich konnte man eine Quecksilbertropfelektrode nach Heyrovsky bis zu einem Bereich von + 0.7 bis + 1.0 V zur polarographischen Analyse benutzen.

5.0 ml einer neutralen wässrigen Lösung des zu analysierenden (XXXVIII) (Konzentration 10^{-2} bis 10^{-3} molar) wurden mit 20.0 ml einer 0.1 M Lösung von Natriumtetrafluoroborat als Leitsalz versetzt und mit Stickstoff gespült. Eine Quecksilbertropfelektrode tauchte in die Lösung ein. (Tropfgeschwindigkeit 4 Tropfen/sec) Eine unter den Meßbedingungen unpolarisierbare Ag/AgCl/KCl - aq.ges. - Elektrode wurde als Gegenelektrode benutzt. Zwischen beiden Elektroden wurde eine kontinuierlich sich

steigernde Spannung angelegt und der zugehörige Stromverlauf aufgezeichnet. Hierbei wurden die in Abschnitt II c 3 tabellierten Oxidationspotentiale erhalten.

Wie sich herausstellte, waren die Oxidationspotentiale pH - abhängig. So trafen sie nicht für die Anionen vom Typ (XXXVIII) zu sondern für die bei pH 7 im Gleichgewicht vorliegenden 1-R-2,3,4,5-Tetra-methoxycarbonyl-cyclopentadiene. Daher wurden folgende Kontrollversuche unternommen:

Messungen im alkalischen Bereich (pH 14)

Im alkalischen Bereich kann man die Quecksilbertropfelektrode nicht benutzen, da dort ihr Meßbereich nur bis etwa + 0,3 V reicht.

5.0 mg ($1,37 \cdot 10^{-2}$ mMol) 1-Dimethylamino-2,3,4,5-tetra-methoxycarbonyl-cyclopentadienyl-Natriumsalz (XLVIII) wurden in 25 ml 1.0 n Natronlauge gelöst, mit Stickstoff gespült und mit einer Ag/AgCl/KCl_{aq.ges.}-Elektrode als Gegenelektrode versehen. Es wurde polarographiert mit :

a) einer rotierenden Platinelektrode

Oxidationspotential : - 160 mV (ohne Fehlergrenzen,
keine Reproduzierbarkeit wegen Vergiftung der Elektrode)

b) einer rotierenden Graphitelektrode

kein auswertbares, reproduzierbares Meßergebnis

c) einer stationären Graphit-pastenelektrode

Oxidationspotential : + 413 mV $\pm$ 40 mV (die weiten Fehlergrenzen sind durch Vergiftungsphänomene bedingt.)

4.7 mg ($1.41 \cdot 10^{-2}$ mmol) 1,2,3,4-Tetra-methoxycarbonyl-5-methyl-cyclopentadienyl-Natriumsalz (XXXIX) wurden in 25.0 ml 1.0 n Natronlauge gelöst, mit Stickstoff gespült und mit einer Ag/AgCl/KCl_{aq.ges.}-Elektrode als Gegen-elektrode versehen. Es wurde polarographiert mit einer:

a) rotierenden Platinelektrode

Oxidationspotential : + 140 mV (ohne Fehlergrenzen,
keine Reproduzierbarkeit wegen Vergiftung der Elektrode)

b) rotierenden Graphitelektrode

kein auswertbares, reproduzierbares Meßergebnis)

c) stationären Graphit-pastenelektrode

Oxidationspotential : + 623 mV $\pm$ 40 mV (die weiten
Fehlergrenzen sind durch Vergiftungsphänomene bedingt.)

III e Darstellung von 5-Methoxycarbonyl-5-methyl-
cyclopentadien (LV)

6.08 g (40 mmol) 5-Aethoxycarbonyl-5-methyl-cyclopentadien (LIV)⁽⁵⁸⁾ wurden mit 32.0 g (1.0 Mol) Methanol versetzt. Man fügte solange tropfenweise 2.0 m Natriummethylatlösung hinzu, bis das Reaktionsgemisch alkalisch reagierte (pH - Papier) . (Eine säurekatalysierte methanolische Lösung bewirkte keine Umesterung.) Man kochte eine Stunde am Rückfluß, ließ 12 Stunden bei 20° C stehen, verdünnte mit 30 ml Wasser, extrahierte dreimal mit je 50 ml Aether, trocknete über Magnesiumsulfat und des-

tillierte über eine Vigreux-Kolonne unter vermindertem Druck. Die Fraktion bei 23 Torr und 67 - 69° C (Badtemperatur 100° C) erwies sich als hinreichend sauber. Ausbeute : 3.0 g (55%). Zur Analyse wurde die Umesterung mit dieser Substanz in der beschriebenen Weise einmal wiederholt.

Analyse : $C_8H_{10}O_2$ (138.19) Ber. C 69.55 H 7.29

Gef. C 69.80 H 7.23

1H -NMR (CCl_4 /TMS intern) : (Spektrum Nr. LV)

δ = 6.24 (m, C=C-H), 3.54 (s, OCH_3), 1.38 (s, CH_3)

im Verh.: 4:3:3

IR in cm^{-1} : (Spektrum Nr. LV)

3100 - 2850 (C=C-H ; CH_3 ; OCH_3), 1740 (CO), 1660 -

1640 (-C=C- konj.)

III f Umsetzung von 1-Carbomethoxy-methyl-2,3,4,5-tetra-methoxycarbonyl-cyclopentadien mit Methyljodid

0.40 g (1.0 mMol) Carbomethoxy-methyl-2,3,4,5-tetramethoxycarbonyl-cyclopentadienyl-Natriumsalz (XLII) wurde in 5 ml Wasser gelöst und mit konz. Salzsäure angesäuert. Die ausgefallenen Kristalle (250 mg, 0.67 mMol, 67%) wurden nach dem Trocknen roh mit 75 mg (0.67 mMol) Silberoxid in 20 ml Methylenchlorid behandelt und nach einer Stunde mit 1.0 g (0.7 mMol) Methyljodid versetzt. Man

kochte eine Stunde am Rückfluß und isolierte durch Filtrieren und Einfließenlassen in Petrolät er(60-70°) ca. 200 mg eines gelblichen Oeles. Das Kernresonanzspektrum zeigte, daß es sich um ein Gemisch aus mehreren Isomeren handelte. Versuche, das Gemisch durch Dünnschichtchromatographie an Aluminiumoxid aufzutrennen, blieben erfolglos. Folgende Lösungsmittelkombinationen wurden versucht:

Aether + Tetrachlorkohlenstoff 1:1

" + Methylenchlorid 1:1

" + " + Benzol 2:2:1

" + " + Tetrachlorkohlenstoff 2:2:1

" + " + Aceton 2:2:1

Benzol + " 1:1

Eine analoge Umsetzung von (XLII) mit Acetylchlorid führte nicht zu 5-Acetyl-5-carbomethoxy-methyl-1,2,3,4-tetramethoxycarbonyl-cyclopentadien.

III g 1 Versuch einer Ringöffnung von 3,3-Dimethoxy-tetracyclo(3.2.0.0.^{2,7} 0.^{4,6})heptan-1,5-dicarbonsäuredimethylester (LXV)

3.7 g (1.55 mMol) (LXV) ⁽⁶²⁾ wurden in 20 ml absolutem Tetrachlorkohlenstoff unter Zugabe von 2.5 ml Deuteriochloroform gelöst und nach Zugabe von 20 mg Norbor-

nadienyl-Palladium-dichlorid⁽⁷⁵⁾ am Rückfluß gekocht.
Die Ringöffnung wurde im ¹H-NMR-Spektrum verfolgt.

¹H-NMR (LXV)

(Spektrum Nr. LXV)

δ = 3.64 (s, OCH₃) , 3.39 (s, OCH₃) , 3.33 (s, OCH₃) , 2.47
2.40 , 2.20 , 2.13 im Verh.: 6:3:3:4

Der neuentstandene 7,7-Dimethoxy-norbornadien-2,3-
dicarbonsäuredimethylester wies Banden auf bei:

δ = 6.40 - 5.47 (m, C=C-H) , 3.70 (s, OCH₃) , 3.67 (s, OCH₃)
3.08 (s, OCH₃) im Verh.: 4:3:3:6

Ferner entstand etwa in gleicher Menge Phthalsäure-
dimethylester mit Banden bei:

δ = 7.67 - 7.22 (m, C₆H₄) , 3.80 (s, OCH₃) im Verh.: 4:6

Nach 20 Tagen war etwa 60 % Umsatz erreicht. Nach
Filtrieren und Einengen wurde der Rückstand zur Reini-
gung und Trennung chromatographiert.

Chromatographie : Trockensäule, Länge: 1.0 m, Durchmesser :
20 mm , Fließmittel: 100 - 150 ml Aether, Trägermaterial :
Aluminiumoxid (Alumina basisch Akt. st. 1 der Fa. Woelm)

Das dabei abgetrennte Norbornadienderivat, das mit
Chloroform vom Aluminiumoxid eluiert wurde, enthielt ca.
60 % Phthalsäuredimethylester. Daher wurde erneut chro-
matographiert. Beim zweiten Mal wurde jedoch nur P.thal-
säuredimethylester zurückgewonnen. 7,7 Dimethoxy-norbor-
nadien-2,3-dicarbonsäuredimethylester ist vermutlich ge-
genüber Wärme und Aluminiumoxid instabil.

III g 2 Versuch einer Ringöffnung von 3-Cyano-3-methoxy-tetracyclo-(3.2.o.o.^{2,7} o.^{4,6})heptan-1,5-dicarbonsäuredimethylester (LXVI)

6,0 g (2,4 mMol) (LXVI) ⁽⁶³⁾ wurden in 20 ml Tetraciclorkohlenstoff und 2 ml Deuteriochloroform gelöst und mit 15 mg Norbornadienyl-Palladiumchlorid ⁽⁷⁵⁾ am Rückfluß gekocht. Nach 42 Tagen war etwa 50 % Ringöffnung eingetreten. Die Reaktion wurde abgebrochen.

III h Darstellung von 3-Carbomethoxy-methylen-tetracyclo-(3.2.o.o.^{2,7} o.^{4,6})heptan-1,5-dicarbonsäuredimethylester (LXVIII)

16,6 g (79 mMol) Diäthylphosphono-essigsäuremethylester ⁽⁷⁶⁾ wurden in 40 ml Tetrahydrofuran unter Stickstoff langsam zu einer Suspension von 1,9 g (79 mMol) Natriumhydrid in 20 ml Tetrahydrofuran gegeben. Nach beendigter Zugabe wurde noch eine Stunde lang gerührt, bis die Wasserstoffentwicklung ganz aufgehört hatte. Dann wurde langsam 17,5 g (79 mMol) Tetracyclo-(3.2.o.o.^{2,7} o.^{4,6})heptan-3-on-1,5-dicarbonsäuredimethylester (LXVII) in 40 ml Tetrahydrofuran zugetropft. Unter Erwärmen trat ein brauner gummiartiger Niederschlag auf. Nach einer Stunde bei 40-50° C wurde die Hauptmenge Lösungsmittel abgezogen, mit 50 ml Wasser versetzt und viermal mit je 100 ml Aether extrahiert, die vereinigten Extrakte mit 25 ml 1 n Salzsäure, 25 ml gesättigter Bicarbonat-Lösung und 25 ml

Wasser gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und eingeeengt. Die schwer kristallisierende Verbindung (LXVIII) fiel als gelbliches Öl an, das beim Animpfen langsam kristallisierte. Ausbeute : 18,5 g (80-90%) Schmp. 68,5° C Zur Reinigung wurde aus 100 ml Aether oder aus 50 ml Methanol umkristallisiert.

Analyse : $C_{14}H_{14}O_6$ (278,36) Ber. C 60,43 H 5,07

Gef. C 60,33 H 5,03

1H -NMR ($CDCl_3$ /TMS intern) : (Spektrum Nr. LXVIII)

δ = 6,29 (s, C=C-H) , 3,80 (s, OCH_3) , 3,73 (s, OCH_3) , 3,72 (s, OCH_3) , 3,73 - 3,60 , 2,96 - 2,80 , 2,52 (m)
im Verh.: 1:3:3:3:1:2:1

IR (KBr) in cm^{-1} : (Spektrum Nr. LXVIII)

3090 (C=C-H) , 2950 (CH_3) , 2850 (OCH_3) , 1750 - 1710 (CO) ,
1670 (-C=C-)

III i Darstellung von 3-Acetyliden-tetracyclo-
(3.2.0.0^{2,7}.4,6)heptan-1,5-dicarbonsäure-
dimethylester (LXX)

Zu 0,40 g (20 mmol) Natriumhydrid in 20 ml Tetrahydrofuran unter Stickstoff tropfte man langsam 4,28 g (20 mmol) Diäthyl-phosphono-aceton⁽⁷⁷⁾ in 40 ml Tetrahydrofuran und rührte nach beendeter Zugabe noch eine Stunde lang zur Vervollständigung der Wasserstoffentwicklung.

Dann wurden 4.44 g (20 mmol) (LXVII) in 20 ml Tetrahydrofuran langsam unter Röhren zugetropft. Unter Erwärmung trat ein brauner gummiartiger Niederschlag auf. Anschließend kochte man noch eine Stunde am Rückfluß, engte unter vermindertem Druck ein, rührte den Rückstand mit 50 ml Wasser auf, extrahierte dreimal mit je 100 ml Aether, wusch mit je 25 ml 1 n Salzsäure, gesättigter Bicarbonat-Lösung und Wasser, trocknete über Magnesiumsulfat und engte ein. Ausbeute roh : 5.2 g (100%), nach Reinigung durch Kristallisation aus 50 ml Aether und anschließend 20 ml Methanol Ausbeute : 3.1 g (50-60%) vom Schmp. 99.5° C

Analyse : $C_{14}H_{14}O_5$ (262.32) Ber. C 64.12 H 5.38

Gef. C 63.96 H 5.31

1H -NMR ($CDCl_3$ /TMS intern) : (Spektrum Nr. LXX)

δ = 6.55 (s, C=C-H) , 3.72 (s, OCH_3) , 3.68 (s, OCH_3) ,
2.67 (mc) , 2.93 - 2.76 (m) , 1.50 - 2.42 (m) , 2.30
(s, CH_3) im Verh.: 1:3:3:1:2:1:3

IR (KBr) in cm^{-1} : (Spektrum Nr. LXX)

3090 (C=C-H) , 3000 , 2950 (CH_3) , 2850 (OCH_3) , 1740 - 1710
(CO) , 1695 , 1645 (-C=C- konj.)

III j Umsetzungen von (LXVIII) und (LXX) mit Kalium-
cyanid und Lithiumdimethylcuprat

Man löste 1,4 g (5,0 mMol) (LXVIII) in 12 ml Methanol, gab 0,65 g (10 mMol) Kaliumcyanid in 4 ml Wasser und 0,53 g (10 mMol) Ammoniumchlorid in 1,5 ml Wasser hinzu und kochte eine halbe Stunde am Rückfluß. Man engte im Vakuum ein, fügte zum Rückstand 10 ml Wasser hinzu und extrahierte viermal mit je 25 ml Methylenchlorid, trocknete über Natriumsulfat und engte ein. Ausbeute roh : 0,80 g (53%). Das Produkt ist bei 200°C und 1 Torr sublimierbar. Scmp. 178° C ; Sblp. 196° C

Analyse : C₁₅H₁₅O₆N (305,19) Ber. C 58,9 H 4,94 N 4,58
Gef. C 58,6 H 4,96 N 4,33

¹H-NMR (CDCl₃/TMS intern) : (Spektrum Nr. LXXIII)
δ = 6,02 (s, C=C-H) , 3,76 (s, OCH₃) , 3,75 (s, OCH₃) , 3,74 (s, OCH₃) , 3,66 - 3,61 (m) , 3,38 (mc) , 3,11 - 3,09 (m) , 2,99 - 2,89 (m) im Verh.: 1:2:3:3:1:1:1:2

IR (CCl₄) in cm⁻¹ : (Spektrum Nr. LXXIII)
3050 (C=C-H), 3000 - 2850 (CH₃, OCH₃), 1750 - 1710 (CO), 1690 - 1630 (-C=C- konj.) 2280 (CN)

Massenspektrum : 95° 70 eV

m/e : 305 (67%, M⁺) 274 (57%, M⁺-OCH₃) 273 (46%, M⁺-CH₃OH)
246 (100%, M⁺-CO₂CH₃) 245 (35%) 241 (62%) 230 , 229 (18%) 219 (14%) 213 (60%) 186 (40%)

Die analoge Umsetzung mit (LXX) führte ebenfalls nicht zu einer 1,4 - Addition sondern ergab ein uneinheitliches Produkt, das nicht weiter untersucht wurde.

Umsetzungsversuche von (LXX) mit Lithium-dimethylcuprat

Aus einer Lösung von Methyl-Lithium in Aether und Kupfer-I-Jodid wurden 200 ml einer 0.050 molaren Lösung von Lithium-dimethylcuprat in Aether hergestellt, die portionsweise verwendet wurde.

Für die folgenden Versuche wurden jeweils 0.131 g (0.5 mMol) (LXX) mit 10 ml der Lithium-dimethylcuprat-lösung vereinigt und in Aether eine Stunde lang reagieren lassen. Aufgearbeitet wurde mit 20 ml 1 n Salzsäure, mit Aether extrahiert und über Magnesiumsulfat getrocknet.

Reaktions- temperatur	Resultat
1) -78° C	<u>(LXX)</u> zurückgewonnen
2) -70° C	Einheitliches Produkt unbekannter Struktur, gebildet durch Angriff am Dreiring
3) -60--50° C	Einheitliches Produkt wie in 2), Verunreinigt
4) -50--40° C	Zwei Produkte unbekannter Struktur, beide gebildet durch Angriff am Dreiring
5) -40--35° C	zwei Produkte wie in 4), im Verh. 2:1
6) 0° C	kompliziertes Substanzgemisch, gebildet durch Angriff am Dreiring

Der Angriff am Dreiring wurde aus der Tatsache gefolgert, daß im ^1H -NMR-Spektrum im Bereich von 5,0 - 6,0 Signale für olefinische Protonen auftauchten.

III k Darstellung von 7-Methoxycarbonyl-7-methyl-norbornadien-2,3-dicarbonsäuredimethylester (LXXV)

1,38 g (10 mmol) 5-Methoxycarbonyl-5-methyl-cyclopentadien (LV) wurden mit 1,42 g (10 mmol) Acetylen-dicarbonsäuredimethylester eine Stunde lang auf 100 ° C erwärmt. Das resultierende hellgelbe Öl wurde in Aether aufgenommen und über eine Trockensäule chromatographiert:

Säulenlänge: 66 cm , Durchmesser 30 mm , Trägermaterial: Aluminiumoxid (Alumina basisch Akt.St.1 der Fa Woelm)
Fließmittel : Aether/Petroläther(40-60°) 1:1

Das Produkt wurde durch Extraktion mit Methylenchlorid vom Aluminiumoxid zurückgewonnen. Ausbeute: 2,3 g (87%). Das farblose Öl entzog sich allen Kristallisationsversuchen. Gegenüber stärkerem Erwärmen (Destillation oder Sublimation im Vakuum) reagierte es mit Dunkelfärbung, d.h. Zersetzung. Die Schwierigkeiten rührten daher, daß es sich um ein Gemisch aus zwei isomeren Verbindungen handeln könnte.

Analyse : $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_6$ (280.19) Ber. C 60.00 H 5.75

Gef. C 59.73 H 5.79

¹H-NMR (CDCl₃/TMS intern): (Spektrum Nr. LXXV)

δ = 7.10 (t, J=2Hz, C=C-H) , 3.94 (t, J=2Hz, C-H) , 3.63
(s, OCH₃) , 1.23 (s, CH₃) im Verh.: 2:2:6:3

IR in cm⁻¹ : (Spektrum Nr. LXXV)

3050 - 2850 (C=C-H, CH₃, OCH₃), 1740 - 1720 (CO), 1640, 1570
(C=C- konj.)

III 1 Darstellung von 7-Acetoxymethylen-7-methyl-
norbornadien-2,3-dicarbonsäuredimethylester(LXXVIII)

1.1 g (10 mMol) 5-Hydroxymethylen-5-methyl-cyclopentadien (LXXVI)⁽⁵⁸⁾ wurden in 20 ml absolutem Aether mit 0,87 g (10 mMol) Pyridin versetzt. Anschließend tropfte man unter Eiskühlung 0,78 g (10 mMol) Acetylchlorid in 10 ml Aether, entfernte die Kühlung, rührte 24 Stunden, filtrierte und engte ein. Ausbeute: 1.1 g (72.5%) Rohmaterial, das sofort weiterverwendet wurde.

¹H-NMR (CDCl₃/TMS) : (Spektrum Nr. LXXVII)

δ = 6,1 (m, C=C-H) , 3.76 (s, CH₂) , 1.85 (s, COCH₃) , 1.08
(s, CH₃) im Verh.: 4:2:3:3

1.0 g (6,5 mMol) (LXXVII) wurden mit 0,935 g (6,5 mMol) Acetyldicarbonsäuredimethylester 30 min lang auf 170° C erhitzt, anschließend in Aether aufgenommen und durch Chromatographie gereinigt.

Säulenlänge: 60 cm , Durchmesser 30 mm , Trägermaterial:
Silikagel (Akt.St.1 neutral für Trochensäulen der Fa.Woelm)
Fließmittel: Aether/Petroläther(40-60°)1:1

Das Produkt wurde durch Extraktion mit Methylenchlorid vom Silikagel befreit. Ausbeute roh : 90%

Aus 15 ml Aether kristallisierten beim -20° C innerhalb von 7 Tagen 0,33 g (17%) weiße Kristalle vom Schmp. 55,5 - 56° C . Es handelte sich dabei wohl um eines der beiden Strukturisomeren, die bei der Diels-Alder-Reaktion entstanden sein können. Das NMR-Spektrum des Rohprodukts lieferte keinen Hinweis auf die Existenz eines zweiten Isomeren.

Analyse : $C_{15}H_{18}O_6$ (294.31) Ber. C 61.2 H 6.16

Gef. C 61.2 H 6.08

1H -NMR ($CDCl_3$ /TMS intern) : (Spektrum Nr. LXXVIII)
 δ = 6.82 (t, J=2Hz, C=C-H) , 4.17 (s, CH_2) , 3.79 (s, OCH_3) ,
3.62 (t, J=2Hz, CH) , 2.04 (s, $COCH_3$) , 1.28 (s, CH_3)
im Verh.: 2:2:6:2:3:3

IR (KBr) in cm^{-1} : (Spektrum Nr. LXXVIII)
3040 - 2850 (C=C-H , CH_2 , OCH_3) , 1750 - 1700 (CO) , 1630
(-C=C-)

IV

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

- 1) R.B.Woodward und R.Hoffmann , Angew. Chem. 81 ,
797 (1969) ; J.Am.Chem.Soc. 87 , 2511 (1965)
- 2) P.Schieß und P.Fünfschilling , Tetrahedron Lett.
1972 , 995 ; Chimia 26 , 652 (1972)
- 3) U.Schöllkopf und I. Hoppe , Liebigs Ann.Chem. 765 ,
153 (1972)
- 4) F.Scheidt und W.Kirmse , J.C.S.Chem.Comm. 1972 ,
716
- 5) W.Roth und A.Friedrich , Tetrahedron Lett. 1969 ,
2607
- 6) H.M.Frey und R.G.Hopkins , J.Chem.Soc. B 1970 , 1410
- 7) A.P.TerBorg , E.Razenberg und H.Kloosterziel ,
Rec.Trav.Chim.Pays-Bas 84 , 1230 (1965)
- 8) T.Noze und K.Takahashi , Bull Chem.Soc.Jap. 38 ,
665 (1965)
- 9) A.P.TerBorg und H.Kloosterziel , Rec.Trav.Chim.Pays-
Bas 82 , 741 (1966)
R.W.Murray und M.L.Kaplan , J.Am.Chem.Soc. 88 ,
3527 (1966)
- 10) K.W.Egger , J.Am.Chem.Soc. 89 , 3688 (1967)
- 11) A.P.TerBorg , H.Kloosterziel und N.van Meurs ,
Rec.Trav.Chim.Pays-Bas 82 , 717 ; 731 (1963)
- 12) W.V.Volland und G.Vincow , J.Am.Chem.Soc. 90 ,
4537 (1968)

- 13) M.R.Wilcott , R.C.Cargill und A.B.Sears , Progr.
in Phys.org.Chemistry 2 , 74 (1972)
- 14) R.Breslow , J.M.Hoffman und C.Perchonock , Tetra-
hedron Lett. 1973 , 3723
J.Almy und D.J.Cram , J.Am.Chem.Soc. 92 , 4316 (1970)
- 15) J.M.Simpson und H.G.Richey jr. , Tetrahedron Lett.
1972 , 2545 ; R.k.Lustgarten und H.G.Richey jr. ,
J.Am.Chem.Soc. 96 , 6793 (1974) ; B.M.Trost und
M.J.Bogdanovicz , J.Am.Chem.Soc. 95 , 5311 (1973)
- 16) N.D.Epiotis , J.Am.Chem.Soc. 95 , 1206 (1972)
Angew.Chem. 86 , 825 (1975)
- 17) E.S.Lewis , J.T.Hill und E.R.Newman , J.Am.Chem.Soc.
90 , 662 (1968)
- 18) M.J.S.Dewar und L.E.Wade , J.Am.Chem.Soc. 95 ,
291 (1973)
- 19) W.Oppolzer , J.Am.Chem.Soc. 93 , 3833 (1971)
I.L.Klundt , Chem.Rev. 70 , 471 (1970)
M.W.Hanna und S.W.Fenton , J.Org.Chem. 26 , 1271
(1961) ; F.R.Jensen , W.E.Coleman und A.J.Berlin ,
Tetrahedron Lett. 1962 , 15
- 20) J.N.Marx , J.C.Argyle und L.R.Norman , J.Am.Chem.Soc.
96 , 2121 (1974)
- 21) R.M.Acheson , Acc.ofChem.Research 4 , 117 (1971)
- 2) R.M.Acheson und R.F.Flowerday , J.C.S.Perkin I
1974 , 2349 ; P.J.Abbott , R.M.Acheson , R.F.Flo-
werday und G.E.Brown , J.C.S.Perkin I 1974 , 1177

- 23) J.A.Berson und R.G.Salomon , J.AmChem.Soc. 93 ,
4621 (1971) ; R.A.Baylouny , J.Am.Chem.Soc. 93 ,
4622 (1971)
- 24) E.A.Harrison jr. , ChemInd.(London) 1974 , 190
- 25) C.P.Falshaw , S.A.Lane und W.D.Ollis , J.C.S.
Chem.Comm. 1973 , 491
- 26) M.Feya und R.F.Childs , J.Am.Chem.Soc. 94 , 289
(1972)
- 27) S.F.Nelson , J.P.Gillespie , P.J.Hintz und E.D.
Seppanen , J.Am.Chem.Soc. 95 , 8380 (1973)
- 28) R.K.Bramley , R.Grigg , G.Guilford und P.Milner
Tetrahedron 29 , 4159 (1973)
R.Baum , Tetrahedron Lett. 1973 , 2781
M.Franck-Neumann und C.Buchecker , Tetrahedron Lett.
1972 , 937 ; Angew.Chem. 85 , 259 (1973)
T.Hirata , H.B.Wood und J.S.Driscoll , J.C.S.
Perkin I 1973 , 1209
A.S.Katner , J.Org.Chem. 38 , 825 (1973)
D.E.McGreer und Y.Y.Wigfield , Can.J.Chem. 47 ,
2095 (1969)
R.E.Bernard und U.Shechter , Tetrahedron Lett.
1972 , 4529
T.Yamazaki und H.Shechter , Tetrahedron Lett.
1972 , 4533 ; Tetrahedron Lett. 1973 , 1417
N.S.Basketter und A.O.Plumkett , J.C.S.Chem.
Commun. 1972 , 188

- 29) I.Ninomiya , T.Kiguchi und T.Naito , J.C.S.Chem. Commun. 1974 , 81
- 30) J.S.Swanton und D.Madigan , Tetrahedron 28 , 2703 (1972) ; D.M.Madigan und J.S.Swanton , J.Am.Chem. Soc. 92 , 7513 ; J.S.Swanton und A.J.Krubsack , J.Am.Chem.Soc. 91 , 786 (1969)
- 31) H.Rode-Gaval und H.Dahn , Helv.Chim.Acta 56 , 2070 (1973)
- 32) J.Kagan , D.A.Aydeppa jr. und P.S.Singh , Helv. Chim.Acta 55 , 2252 (1972)
- 33) H.O.House und G.D.Ryerson , J.Am.Chem.Soc. 83 , 979 (1961)
- 34) P.Schmidt , R.W.Hoffmann und J.Backes , Angew.Chem. 84 , 534 (1972)
- 35) R.C.Cookson , J.Hudec und B.R.Whitear , Proc.Chem.Soc. (London) 1961 , 117 ; R.C.Cookson , J.B.Henstock , J.Hudec und R.B.Whitear , J.Chem.Soc. C 1967 , 1986
- 36) E.LeGoff und R.B.LaCount , J.Org.Chem. 29 , 423 (1964)
- 37) G.Seitz , pers.Mitteilung
- 38) A.A.Frost und R.G.Pearson , Kinetik und Mechanismen chemischer Reaktionen 2.Aufl. S.121 ff , J.Wiley and Sons Inc. New York , London 1961
K.J.Laidler , Chemical Kinetics 2.Aufl. S.19 ff
International Student Ed. McGraw-Hill , London 1965
- 39) Chr.Reichardt , Liebigs Ann.Chem.752 , 64 (1971)
Chr.Reichardt , Lösungsmittelleffekte in der organischen Chemie , S. 142 , 162 , Chemische Taschenbücher 4 , Verlag Chemie Weinheim/Bergstr. 1973

- 64) R.Noyori , I.Umeda , H.Kawandri und H.Takaya ,
J.Am.Chem.Soc. 97 , 812 (1975)
- 65) W.S.Wadsworth und W.D.Emmons , J.Am.Chem.Soc.
83 , 1733 (1961)
- 66) J.A.McRae und R.A.B.Bannard , Org.Syn. C V 4 ,
793 (1963) ; W.Nagata , J.Org.Chem. 26 , 2418 (1961)
- 67) H.Prinzbach und J.Rivier , Angew.Chem. 79 ,
1101 (1967)
- 68) T.Mukaiyama , K.Narasaka und M.Furusato , J.Am.
Chem.Soc. 94 , 8641 (1972)
- 69) S.F.Nelson und J.C.Calabrese , J.Am.Chem.Soc.
95 , 8785 (1973)
- 70) P.A.Grieco und R.Finkelher , J.Org.Chem. 38 ,
2100 (1973)
- 71) Arbeitsbericht J.Backes , Marburg 5.8.1974
- 72) Beilstein , Handbuch der organischen Chemie III ,
4.Aufl. S. 38 , 39 , Springer Verlag Berlin
- 73) H.Brintzinger , K.Pfannstiel , H.Koddebusch und
K.E.Kling , Chem.Ber. 83 , 87 (1950)
- 74) W.H.Mueller und P.E.Butler , J.Am.Chem.Soc. 90 ,
2075 (1968)
- 75) E.N.Abel , M.A.Bennet und G.Wilkinson , J.Chem.Soc.
1959 , 1178
- 76) P.Nylén , Chem.Ber. 57 , B , 1023 - 1028 (1924)
- 77) H.J.Jacobsen , J.Am.Chem.Soc. 79 , 2608 (1957)

Herrn Prof. Dr. R. W. Hoffmann

unter dessen Leitung diese Arbeit entstand, danke
ich für seine freundliche Unterstützung und das
mir entgegengebrachte Wohlwollen.

Herrn Prof. Dr. F. W. Steuber

danke ich für die HMO - Berechnungen und die An-
leitung zu polarographischen Messungen.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren

Professoren:

Aurich , Bär , Berndt , Cherdron , Dehncke , Dimroth ,
Ebert , Försterling , Heitz , R.W.Hoffmann , Ipaktschi ,
Kirmse , Klumberg , Kuhn , Mahr , Maier , Müller , Musso ,
Nöth , Perst , Pfeil , Reetz , Reichardt , Ringsdorf ,
G.Schmid , Schultheiß , Schweig , Seelig , Steuber ,
Stork , Stuke , Walcher .

Lebenslauf

Am 21. Mai 1948 wurde ich als Tochter des Musiklehrers Helmuth Bender und seiner Ehefrau Johanna Bender, geb. Brucks, in Kassel geboren.

1954 - 1958	Besuch der Volksschule in Kassel-Obzw.
1958 - 1966	Besuch der Heinrich - Schütz - Schule, Gymnasium für Mädchen in Kassel
5. 9. 1966	Reifeprüfung
Nov. 1966 -	Chemiestudium an der Philipps -
Feb. 1971	Universität Marburg
Nov. 1968	Diplomchemiker - Vorprüfung
9. 2. 1971	Diplomchemiker - Hauptprüfung

Die Diplomarbeit fertigte ich von März 1971 bis März 1972 im Fachbereich Chemie der Philipps - Universität Marburg unter der Leitung von Prof. Dr. R. W. Hoffmann an.

Unter seiner Leitung entstand auch die vorliegende Arbeit in der Zeit von März 1972 bis Juni 1975.

Von Februar 1972 bis September 1973 erhielt ich ein Stipendium der Max - Buchner - Forschungsstiftung.

Ein Promotionsstipendium nach dem Graduiertenförderungs-gesetz erhalte ich seit Oktober 1973.

Ich bin seit 1971 mit dem Diplomchemiker Gerd J. Backes verheiratet.

